BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON

BERNHARD PRAGER · PAUL JACOBSON †

PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

ACHTER BAND

ISOCYCLISCHE OXY-OXO-VERBINDUNGEN



BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1925

Mitarbeiter:

GEORG COHN
CORNELIA LORIA
KONRAD ILBERG
GREGOR BRILLANT
FRIEDRICH RICHTER
FRITZ HÖHN
MARIE STOJANOVÁ

Inhalt.

Zweite Abteilung.

Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

III. Oxo-Verbindungen.

(Schluß.)

J. Oxy-oxo-Verbindungen.

(Aldehydphenole, Aldehydalkohole, Ketonphenole, Ketonalkohole, Chinole, Oxychinone.)

2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDEMANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)	48, 762
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916)	
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848 bis 1868)	
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUTS Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM † und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. Berlin (1920)	
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chem. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Weitere Abkürzungen.

absol.	=	absolut
äther.	=	ätherisch
akt.	=	aktiv
alkal.	=	alkalisch
alkoh.	=	alkoholisch
ang.	=	angular
Anm.	=	Anmerkung
asymm.	=	asymmetrisch
Atm.	=	Atmosphäre
B.	=	Bildung
bezw.	=	beziehungsweise
D	=	Dichte
D_4^{16}	=	Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°
Darst.	=	Darstellung
Dielektr.-Konst.	=	Dielektrizitäts-Konstante
Einw.	=	Einwirkung
F	=	Schmelzpunkt
gem.-	=	geminus-
inakt.	=	inaktiv
K bezw. k	=	elektrolytische Dissoziationskonstante
konz.	=	konzentriert
korr.	=	korrigiert
Kp	=	Siedepunkt
Kp_{750}	=	Siedepunkt unter 750 mm Druck
lin.	=	linear
lin.-ang.	=	linear-angular
L.-R.-Bezf.	=	Bezifferung der „Literatur-Register der organischen Chemie“ von R. STELZNER [1])
L.-R.-Name	=	Systematischer Name der „Literatur-Register der organischen Chemie“ von R. STELZNER [2])
m-	=	meta-
Mol.-Gew.	=	Molekulargewicht
Mol.-Refr.	=	Molekularrefraktion
ms-	=	meso-
n (in Verbindung mit Zahlen)	=	Brechungsindex
n- (in Verbindung mit Namen)	=	normal
o-	=	ortho-
opt.-akt.	=	optisch aktiv
p-	=	para-
prim.	=	primär
%	=	Prozent
Prod.	=	Produkt
racem.	=	racemisch
s.	=	siehe
S.	=	Seite
sek.	=	sekundär
s. o.	=	siehe oben
Spl.	=	Supplement
Stde., Stdn.	=	Stunde, Stunden
stdg.	=	stündig
s. u.	=	siehe unten
symm.	=	symmetrisch
Syst. No.	=	System-Nummer [3])
Temp.	=	Temperatur
tert.	=	tertiär
Tl., Tle., Tln.	=	Teil, Teile, Teilen
V.	=	Vorkommen
verd.	=	verdünnt
vgl. a.	=	vergleiche auch
vic.-	=	vicinal-
Vol.	=	Volumen
wäßr.	=	wässerig
Zers.	=	Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 4.
[2]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. V, S. 11.
[3]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.
Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.
Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.
Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.

III. Oxo-Verbindungen.

(SCHLUSS.)

J. Oxy-oxo-Verbindungen.

(Aldehydphenole, Aldehydalkohole, Ketonphenole, Ketonalkohole, Chinole, Oxychinone.)

Nomenklatur. Für isocyclische Oxyaldehyde (Aldehydphenole und Aldehydalkohole) und Oxyketone (Ketonphenole und Ketonalkohole) — vgl. Bd. I, S. 814 — ergeben sich Benennungsmöglichkeiten in großer Zahl durch Kombination der Gebräuche, welche für die Benennung der reinen Oxy-Verbindungen (s. Bd. VI, S. 1) und der reinen Oxo-Verbindungen (s. Bd. VII, S. 1) in der isocyclischen Reihe herrschen. Beispiele:

$H_2C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH(OH)\\CH_2\text{——}CH_2\end{smallmatrix}>CO$: Cyclohexanol-(2)-on-(1);

$C_6H_4(OH)\text{—}CHO$ (OH in o-Stellung) : 2-Oxy-1[1]-oxo-1-methyl-benzol, o-Oxy-benzaldehyd;

$C_6H_4(OH)\text{—}CO\cdot CH_3$ (OH in o-Stellung) : 2-Oxy-1[1]-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2-oxy-phenyl]-keton, o-Acetyl-phenol, o-Oxy-acetophenon;

$C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$: 1[1].1[2]-Dioxy-1[3]-oxo-1-propyl-benzol, α.β-Dioxy-γ-oxo-α-phenyl-propan, β-Phenyl-glycerinaldehyd;

$HO\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$: 4′-Oxy-α-oxo-dibenzyl, Phenyl-[4-oxy-benzyl]-keton, 4′-Oxy-desoxybenzoin.

Viel gebraucht werden die *Trivialnamen:*

$C_6H_4(OH)\text{—}CHO$ (o) : Salicylaldehyd; $CH_3\cdot O\text{—}C_6H_4\text{—}CHO$: Anisaldehyd;

$(HO)_2C_6H_3\text{—}CHO$: Protocatechualdehyd; $HO(CH_3\cdot O)C_6H_3\text{—}CHO$: Vanillin;

$C_6H_4(OH)\text{—}CH:CH\cdot CHO$ (o) : o-Cumaraldehyd; $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$: Benzoin.

Als besondere Gruppen der isocyclischen Oxyketone sind die Chinole und die Oxychinone anzuführen.

Chinole (vgl. BAMBERGER, *B.* **33**, 3607) sind esocyclische Ketonalkohole, welche zu den Chinonen (s. Bd. VII, S. 4) im gleichen Verhältnis stehen, wie in der acyclischen Reihe „Ketole"

(s. Bd. I, S. 814) zu Diketonen. Der einfachste Vertreter der Parachinole wäre also die Verbindung der Formel I (nebenstehend), die genferisch als Cyclohexadien-(1.4)-ol-(6)-on-(3) bezeichnet werden kann und eine desmotrope Form des Hydrochinons (vgl. Bd. VI, S. 3) darstellt. Von solchen Chinolen mit sekundär gebundenem Hydroxyl ist zu erwarten, daß sie sich sehr leicht in Hydrochinone umlagern; sie sind nicht bekannt. Beständig dagegen sind solche Vertreter, welche an Stelle des neben dem Hydroxyl befindlichen Wasserstoffatoms eine Seitenkette enthalten, also tertiäre Ketonalkohole sind, wie die Verbindung der Formel II. Man gibt ihnen Namen, die vom einfachsten Chinol abgeleitet oder an die Trivialnamen der Benzol-Homologen angeschlossen werden, nennt also z. B. II 4-Methyl-chinol oder Toluchinol (vgl. BAMBERGER, RISING, *B.* **33**, 3624 Anm. 2).

I. $HO{>}C{<}H$; HC—CH; HC—CH; CO II. $HO{>}C{<}CH_3$; HC—CH; HC—CH; CO

Die Namen der Oxychinone leitet man von den gebräuchlichen Namen der hydroxylfreien Chinone (s. Bd. VII, S. 4) ab; viele Oxychinone — namentlich solche der Anthracen-Reihe — sind mit Trivialnamen belegt. Beispiele:

HO—C_6H_3<CO·CH=CH·CO> : 6-Oxy-naphthochinon-(1.4),

C_6H_4<(CO)$_2$>C_6H_2(OH)·OH : 1.2-Dioxy-anthrachinon, Alizarin.

1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_{10}O_2$.

1. ***Cyclohexanol-(2)-on-(1), Adipoin*** $C_6H_{10}O_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH_2 — CH_2}{>}CO$. *B.* Durch Einw. von siedender konz. K_2CO_3-Lösung auf 2-Chlor-cyclohexanon-(1) (BOUVEAULT, CHEREAU, *C. r.* **142**, 1086; KÖTZ, GRETHE, *J. pr.* [2] **80**, 488). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113° (B., CH.), 92—92,5° (K., G.). Beginnt im Vakuum bei 25°, unter normalem Druck bei 100° zu sublimieren (B., CH.). Ist flüchtig mit Wasserdämpfen (B., CH.). Leicht löslich in heißem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther, schwer löslich in heißem Wasser (B., CH.). — Wird durch $KMnO_4$ zu Adipinsäure, durch Salpetersäure zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydiert (B., CH.). Gibt mit wasserfreier Oxalsäure bei 100—110° Cyclohexen-(1)-on-(3) (K., G.).

2. ***Cyclohexanol-(3)-on-(1)*** $C_6H_{10}O_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(OH)\cdot CH_2}{CH_2 — CH_2}{>}CO$.

3-Chlor-cyclohexanol-(3)-on-(1) $C_6H_9O_2Cl = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl(OH)\cdot CH_2}{CH_2 — CH_2}{>}CO$ und **3-Brom-cyclohexanol-(3)-on-(1)** $C_6H_9O_2Br = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr(OH)\cdot CH_2}{CH_2 — CH_2}{>}CO$ s. Bd. VII, S. 555.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_{12}O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexanol-(1)-on-(2)*** $C_7H_{12}O_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}{>}C(CH_3)\cdot OH$.

Oxim des Methyläthers $C_8H_{15}O_2N = (CH_3\cdot O)(CH_3)C_6H_8{:}N\cdot OH$. *B.* Neben dem Oxim des 1-Methyl-cyclohexen-(1)-ons-(6) beim Umsetzen des Nitrosochlorids aus 1-Methyl-cyclohexen-(1) (Bd. V, S. 67) mit Natriummethylat (WALLACH, *A.* **359**, 301). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 64—65°.

2. ***1-Methyl-cyclohexanol-(2 oder 4)-on-(3)*** $C_7H_{12}O_2 = H_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(OH)}{CH_2 — CH_2}{>}CH\cdot CH_3$ oder $HO\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_3$[1]). *B.* Durch Eintragen

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] weisen KÖTZ, STEINHORST (*A.* **379**, 9, 18) nach, daß der Verbindung die zweite Formel zukommt.

von linksdrehendem 2 oder 4-Brom-1-methyl-cyclohexanon-(3) (Bd. VII, S. 17) in konz. wäßr. Kalilauge (ZELINSKY, ROSHDESTWENSKI, *B.* **35**, 2695). — Kp_{12}: 85—86°. D_4^{19}: 1,0399. n_D^{19}: 1,4657. $[\alpha]_D$: +21,6°. — Reduziert FEHLINGsche und Silbernitrat-Lösung. Färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_{14}O_2$.

1. *1-Methyl-cycloheptanol-(1)-on-(2)* $C_8H_{14}O_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH_2\cdot CO \\ H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_3)\cdot OH$.

Oxim des Methyläthers $C_9H_{17}O_2N = (CH_3\cdot O)(CH_3)C_7H_{10}:N\cdot OH$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid oder Nitrosat des 1-Methyl-cycloheptens-(1) (Bd. V, S. 71) durch Umsetzung mit Natriummethylatlösung (WALLACH, *A.* **345**, 144). — Tafeln (aus Ligroin). F: 74—75°. Sehr leicht löslich in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Säuren ein nach bitteren Mandeln riechendes, mit Wasserdampf schwer flüchtiges Öl, das sich nur langsam mit Semicarbazid vereinigt.

2. *1-Äthylon-cyclohexanol-(1), Methyl-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-keton* $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C(OH)\cdot CO\cdot CH_3$.

Oxim des Methyläthers, Methyl-[1-methoxy-cyclohexyl-(1)]-ketoxim $C_9H_{17}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des Äthylidencyclohexans (Bd. V, S. 71) beim Erwärmen mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (WALLACH, EVANS, *A.* **360**, 46). — F: 85—86°.

3. *1.1-Dimethyl-cyclohexanol-(5)-on-(3)* $C_8H_{14}O_2 = H_2C<\begin{matrix} CO\text{———}CH_2 \\ CH(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}>C(CH_3)_2$.

5-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexanol-(5)-on-(3) $C_8H_{13}O_2Cl = H_2C<\begin{matrix} CO\text{———}CH_2 \\ CCl(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}>C(CH_3)_2$ und **5-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexanol-(5)-on-(3)** $C_8H_{13}O_2Br = H_2C<\begin{matrix} CO\text{———}CH_2 \\ CBr(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}>C(CH_3)_2$ s. Bd. VII, S. 560.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{16}O_2$.

1. *1-[Propylon-(1¹)]-cyclohexanol-(1), Äthyl-[1-oxy-cyclohexyl-(1)]-keton* $C_9H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>C(OH)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Oxim des Methyläthers, Äthyl-[1-methoxy-cyclohexyl-(1)]-ketoxim $C_{10}H_{19}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_{10}\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Nitrosochlorid des Propylidencyclohexans (Bd. V, S. 77) durch Digestion mit Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung (WALLACH, CHURCHILL, RENTSCHLER, *A.* **360**, 57). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 100—101°.

2. *1-[Methoäthylol-(1¹)]-cyclohexanon-(4)* $C_9H_{16}O_2 = OC<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus Cyclohexanon-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester und Methylmagnesiumjodid in Äther in geringer Menge, neben bei 153° schmelzender 4-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) (PERKIN, *Soc.* **85**, 670). — Zähes Öl. Kp_{100}: 177—180°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Läßt sich durch Behandlung mit Bromwasserstoffsäure und Umsetzung des Bromids mit methylalkoholischer Kalilauge in 1-Methoäthenyl-cyclohexanon-(4) (Bd. VII, S. 64) überführen.

3. *1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanol-(1), 4-Oxy-4-methyl-1.2.3.4.5.6-hexahydro-acetophenon* $C_9H_{16}O_2 = (HO)(CH_3)C<\begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht durch Oxydation des p-Menthantriols-(1.8.9) mit schwefelsaurer CrO_3-Lösung, neben 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexen-(1) (STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2152; vgl. SCHIMMEL & Co., *C.* **1901 I**, 1008). — Schwach riechendes Öl. Kp_{19}: 140—145°; D^{20}: 1,023; n_D^{20}: 1,47548 (ST., H.). — Mit Brom und Natronlauge entsteht bei 153° schmelzende 4-Methyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) (ST., H.).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_2N_3 = (HO)(CH_3)C_6H_9\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 195—196° (STEPHAN, HELLE, *B.* **35**, 2152).

4. ***1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanol-(2), 3-Oxy-4-methyl-1.2.3.4.5.6-hexahydro-acetophenon*** $C_9H_{16}O_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CH_2 - CH_2\\CH(OH) \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von 1 Mol.-Gew. aktivem p-Menthantriol-(2.8.9) mit 1 Mol.-Gew. CrO_3 in schwefelsaurer Lösung (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2142). Durch Oxydation von Dihydrocarvoxyd $\begin{matrix}HC\\CH_3\end{matrix}>C \cdot CH<\begin{matrix}CH_2 \cdot CH\\CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot CH_3$ (O-Brücke) mit $KMnO_4$ (SEMMLER, *B.* **36**, 766). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 58—59° (T., S.; S.). Kp_{13}: 144—145° (S.); Kp_{22}: 155—156° (T., S.). D^{20}: 1,0351 (S.); D^{22}: 1,0203 (T., S.). n_D: 1,4734 (T., S.). Optisch aktiv (T., S.). — NaBrO erzeugt aktive 4-Methyl-cyclohexanol-(3)-carbonsäure-(1) vom Schmelzpunkt 153° (T., S.; S.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht aktives(?) 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexen-(1) (Bd. VII, S. 65) (WALLACH, RAHN, *A.* **324**, 92).

Oxim $C_9H_{17}O_2N = (HO)(CH_3)C_6H_9 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. F: 128° (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2143).

Semicarbazon $C_{10}H_{19}O_2N_3 = (HO)(CH_3)C_6H_9 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. F: 206—207° (SEMMLER, *B.* **36**, 767).

5. ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-on-(3)*** $C_9H_{16}O_2 = H_2C<\begin{matrix}CO \cdot CH(CH_3)\\CH(OH) \cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$.

4.5-Dibrom-1.1.2-trimethyl-cyclohexanol-(5)-on-(3) $C_9H_{14}O_2Br_2 = BrHC<\begin{matrix}CO - CH(CH_3)\\CBr(OH) \cdot CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ s. Bd. VII, S. 565.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(1)-on-(2), p-Menthanol-(1)-on-(2)*** $C_{10}H_{18}O_2 = (HO)(CH_3)C<\begin{matrix}CO \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$.

8-Brom-p-menthanol-(1)-on-(2) $C_{10}H_{17}O_2Br = (HO)(CH_3)C<\begin{matrix}CO \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot CBr(CH_3)_2$. *B.* Durch Schütteln von 37 g 1.8-Dibrom-p-menthanon-(2) (aus linksdrehendem Dihydrocarvon), in 74 g Äther gelöst, mit 370 g Natronlauge (D: 1,23) und rasches Verreiben des ausgeschiedenen Natriumsalzes mit abgekühlter 35%iger Schwefelsäure (BAEYER, *B.* **31**, 3211). — Prismen (aus Äther). F: 69—72°. Leicht löslich in Alkohol. Optisch aktiv. — Färbt sich an der Luft und riecht dann nach Carvacrol. Durch Einw. von methylalkoholischem Kali entsteht rechtsdrehendes Oxycaron $(HO)(CH_3)C<\begin{matrix}CO - CH - \\CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot C(CH_3)_2$. Beim Schütteln mit verd. Schwefelsäure erfolgt in wenig glatter Reaktion Übergang in linksdrehendes p-Menthandiol-(1.8)-on-(2).

2. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexanon-(2), p-Menthanol-(8)-on-(2), Oxytetrahydrocarvon, Dihydrocarvonhydrat*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot HC<\begin{matrix}CO \cdot CH_2\\CH_2 \cdot CH_2\end{matrix}>CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von Silberacetat auf Dihydrocarvonhydrobromid (aus linksdrehendem Dihydrocarvon) (Bd. VII, S. 35) und Verseifung des entstandenen Acetats (BAEYER, *B.* **28**, 1590). Durch Oxydation von p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt 112° (Bd. VI, S. 748) mit Chromsäuregemisch (B., HENRICH, *B.* **28**, 1590) oder mit Chromsäure in Eisessig (KNOEVENAGEL, SAMEL, *B.* **39**, 685). Durch 24-stdg. Schütteln von linksdrehendem Dihydrocarvon mit 40%iger Schwefelsäure (RUPE, LIECHTENHAN, *B.* **39**, 1125). Durch Reduktion von rechtsdrehendem p-Menthen-(1)-ol-(8)-on-(6) (d-Carvonhydrat) mit Zinkstaub und Alkali in wäßr.-alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (K., S., *B.* **39**, 683). Bei 5-tägigem Aufbewahren von rechtsdrehendem Caron (Bd. VII, S. 91) mit verd. Schwefelsäure und Alkohol (B., *B.* **29**, 15). — Sehr dickflüssiges Öl. Kp_9: 138—139° (K., S.); Kp_{11}: 143—144° (R., L.). D_4^{19}: 1,006 (K., S.); D^{20}: 1,0083 (R., L.). n_D^{20}: 1,476 (K., S.), 1,4788 (R., L.). $[\alpha]_D^{20}$: —18,5° (in 18,48%iger alkoh. Lösung) (K., S.). — Wird von Natrium und Alkohol zu rechtsdrehendem p-Menthandiol-(2.8) vom Schmelzpunkt 112—113° reduziert (B., *B.* **29**, 16; R., L.). Beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure entsteht Carvenon (R., L.).

Oxim $C_{10}H_{19}O_2N = HO \cdot C_{10}H_{17}:N \cdot OH$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120—121°; ziemlich leicht löslich in Wasser (RUPE, LIECHTENHAN, *B.* **39**, 1125).

Semicarbazone $C_{11}H_{21}O_2N_3 = HO\cdot C_{10}H_{17}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$.
a) Niedrigschmelzende Form. Prismen. F: 139°; leicht löslich in Alkohol (BAEYER, HENRICH, *B.* **28**, 1590).
b) Hochschmelzende Form. Krystalle (aus Methylalkohol). F: ca. 149° (BAEYER, *B.* **29**, 16), 150,5—151° (KNOEVENAGEL, SAMEL, *B.* **39**, 684); erweicht, langsam erwärmt, bei 150° und schmilzt bei 157—158° (RUPE, LIECHTENHAN, *B.* **39**, 1126).

3. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(3 oder 2)-on-(2 oder 3), p-Menthanol-(3 oder 2)-on-(2 oder 3)*** $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC{<}{CO\cdot CH(OH) \atop CH_2 — CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ oder $CH_3\cdot HC{<}{CH(OH)\cdot CO \atop CH_2 — CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydieren von p-Menthandiol-(2.3) mit Chromsäure (SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1163). — Kp_{13}: 105—115°. D^{20}: 0,968. n_D: 1,4616. — Semicarbazon. F: 200°.

4. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexanol-(4)-on-(3), p-Menthanol-(4)-on-(3)*** („Menthenketol") $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC{<}{CH_2\cdot CO \atop CH_2\cdot CH_2}{>}C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Findet sich neben p-Menthandiol-(3.4) (Bd. VI, S. 745) unter den Produkten der Einw. von $KMnO_4$ auf schwach rechtsdrehendes p-Menthen-(3) (Bd. V, S. 88) bei 0° (WAGNER, *B.* **27**, 1639; TOŁŁOCZKO, Ж. **29**, 51). — Flüssig. Kp_{135}: 104,5—105,5°; D^0: 0,9881 (W.; T.). Schwach linksdrehend (T.).

Oxim $C_{10}H_{19}O_2N = HO\cdot C_{10}H_{17}:N\cdot OH$. Mikroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 132—133° (WAGNER, *B.* **27**, 1640; TOŁŁOCZKO, Ж. **29**, 53).

2-Brom-p-menthanol-(4)-oxim-(3) $C_{10}H_{18}O_2NBr = CH_3\cdot HC{<}{CHBr\cdot C(:N\cdot OH) \atop CH_2 — CH_2}{>}C(OH)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin + $NaHCO_3$ auf aktives 2.4-Dibrom-menthon (Bd. VII, S. 45) (BECKMANN, EICKELBERG, *B.* **29**, 419). — Krystalle. F: 136—137°.

6. **1.1.3-Trimethyl-2-äthylon-cyclohexanol-(3)** $C_{11}H_{20}O_2 = H_2C{<}{C(OH)(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3) \atop CH_2 — CH_2}{>}C(CH_3)_2$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-2-äthylon-cyclohexanon-(3) und Methylmagnesiumjodid (LESER, *C. r.* **149**, 1081). — Prismatische Nadeln. F: 88—89°. Kp_{750}: 232°. — Wird durch siedende 20%ige Schwefelsäure in 1.1.3-Trimethyl-2-äthylon-cyclohexen-(2 oder 3) (Bd. VII, S. 138) verwandelt.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$.

1. Cyclobuten-(1)-ol-(1)-on-(3) $C_4H_4O_2 = HO\cdot C{<}{CH_2 \atop \| CH}{>}CO$ ist desmotrop mit Cyclobutandion-(1.3), Bd. VII, S. 552.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_6O_2$.

1. ***Cyclopenten-(1)-ol-(1)-on-(3)*** $C_5H_6O_2 = {HO\cdot C:CH \atop H_2C\cdot CH_2}{>}CO$.

Imid des 2.4.4.5.5-Pentachlor-cyclopenten-(1)-ol-(1)-ons-(3) $C_5H_2ONCl_5 = {HO\cdot C:CCl \atop Cl_2C\cdot CCl_2}{>}C:NH$ ist desmotrop mit dem 1-Imid des 2.4.4.5.5-Pentachlor-cyclopentandions-(1.3), Bd. VII, S. 553.

2. ***Cyclopenten-(1)-ol-(2)-on-(3)*** $C_5H_6O_2 = {HC:C(OH) \atop H_2C — CH_2}{>}CO$ ist desmotrop mit Cyclopentandion-(1.2), Bd. VII, S. 552.

Hypobromit des 1-Chlor-4.4-dibrom-cyclopenten-(1)-ol-(2)-ons-(3) $C_5H_2O_2ClBr_3 = {ClC:C(OBr) \atop H_2C — CBr_2}{>}CO$. *B.* Durch Einw. von Brom auf eine wäßr. Lösung des 5-Chlor-3.3-dibrom-cyclopentandions-(1.2) (DIECKMANN, *B.* **35**, 3214). — Krystalle (aus Wasser). F: ca. 80°. — Unlöslich in Soda; wird von Ätzalkalien unter Abspaltung von Hypobromit zersetzt. Macht aus KI Jod frei. Gibt keine $FeCl_3$-Reaktion.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_8O_2$.

1. ***Cyclohexen-(1)-ol-(1)-on-(3) (Monoenol-Form des Dihydroresorcins)*** $C_6H_8O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(OH)}{CH_2\cdot CO}>CH$ ist desmotrop mit Cyclohexandion-(1.3), Bd. VII, S. 554.

2. ***1-Methenol-cyclopentanon-(2)*** $C_6H_8O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2}>C:CH\cdot OH$ ist desmotrop mit 1-Methylal-cyclopentanon-(2), Bd. VII, S. 557.

3. ***1.3-Dimethyl-cyclobuten-(1)-ol-(2)-on-(4)*** $C_6H_8O_2 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{CO}>C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1.3-Dimethyl-cyclobutandion-(2.4), Bd. VII, S. 557.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_{10}O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-on-(3)*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(OH)}{CH_2\cdot CH_2}>C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-cyclohexandion-(2.3), Bd. VII, S. 558.

2. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-on-(6) (Monoenol-Form des Methyldihydroresorcins)*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(OH)}{CH_2\cdot CO}>C\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-cyclohexandion-(2.6), Bd. VII, S. 558.

3. ***1-Methyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5) (Monoenol-Form des Dihydroorcins)*** $C_7H_{10}O_2 = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\cdot CH_2}{CO-CH_2}>CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-cyclohexandion-(3.5), Bd. VII, S. 558.

4. ***1-Methenol-cyclohexanon-(2), Oxymethylen-cyclohexanon*** $C_7H_{10}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot OH$ ist desmotrop mit 1-Methylal-cyclohexanon-(2), Bd. VII, S. 558.

5. ***1-Äthylon-cyclopenten-(1)-ol-(2)*** $C_7H_{10}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot C(OH)}{H_2C-CH_2}>C\cdot CO\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Äthylon-cyclopentanon-(2), Bd. VII, S. 558.

6. ***2 oder 3-Methyl-1-methenol-cyclopentanon-(5), Oxymethylen-methylcyclopentanon*** $C_7H_{10}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH(CH_3)}{H_2C-CO}>C:CH\cdot OH$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3\cdot HC\cdot CH_2}{H_2C-CO}>C:CH\cdot OH$ ist desmotrop mit 1-Methyl-2 oder 3-methylal-cyclopentanon-(3 oder 4), Bd. VII, S. 558, No. 6.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_{12}O_2$.

1. ***1-Methenol-cycloheptanon-(2), a-Oxymethylen-suberon*** $C_8H_{12}O_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot CH_2\cdot CO}{H_2C\cdot CH_2\cdot CH_2}>C:CH\cdot OH$ ist desmotrop mit 1-Methylal-cycloheptanon-(2), Bd. VII, S. 559.

2. ***1-Äthylon-cyclohexen-(1)-ol-(2)*** $C_8H_{12}O_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot C(OH)}{CH_2-CH_2}>C\cdot CO\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Äthylon-cyclohexanon-(2), Bd. VII, S. 559.

3. ***1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5) (Monoenol-Form des Dimethyldihydroresorcins)*** $C_8H_{12}O_2 = HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)\cdot CH_2}{CO-CH_2}>C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 1.1-Dimethyl-cyclohexandion-(3.5), Bd. VII, S. 559.

Methyläther $C_9H_{14}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_8H_{11}O$. *B.* Man kocht eine Mischung von 20 g Dimethyldihydroresorcin, 80 ccm Methylalkohol und 8 ccm konz. Schwefelsäure 7—8 Stdn. unter Rückfluß und versetzt dann mit Eis und Soda (VORLÄNDER, KOHLMANN, *A.* **322**,

253). — Farbloses Öl, erstarrt in Kältemischung krystallinisch. Kp_{15}: 132—134°. — Zerfällt beim Aufbewahren allmählich unter Abscheidung von Dimethyldihydroresorcin. Wird leicht verseift beim Kochen mit Sodalösung. Liefert bei Einw. von Brom in Chloroformlösung neben einem Harz 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5) (Bd. VII, S. 562).

Äthyläther $C_{10}H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_8H_{11}O$. *B.* Beim Stehen der mit HCl gesättigten, absol.-alkoh. Lösung von 3.5-Dichlor-1.1-dimethyl-cyclohexadien-(2.4) (Bd. V, S. 117) (Crossley, Le Sueur, *Soc.* **81**, 828). Aus dem Silbersalz des Dimethyldihydroresorcins und Äthyljodid beim Erhitzen in äther. Lösung (C., *Soc.* **75**, 775). Man erhitzt 50 g Dimethyldihydroresorcin mit 150 g Alkohol und 15 g Schwefelsäure 7 Stdn. unter Rückfluß (C., Renouf, *Soc.* **93**, 640). Bei 2-stdg. Erhitzen von 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit Natriumäthylat in Alkohol auf 100° (C., Gilling, *Soc.* **95**, 23). — Prismen (aus Petroläther). F: 59,5—60° (C.), 60° (C., R.). Kp: 252° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr wenig in Petroläther (C.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entstehen 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(5) (Bd. VI, S. 50), der Monoäthyläther des 1.1-Dimethyl-cyclohexandiols-(3.5) (Bd. VI, S. 742), 1.1'-Dioxy-3.3.3'.3'-tetramethyl-dicyclohexyl (Bd. VI, S. 757) und Spuren 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 58) (C., R.).

Bis-[5-oxo-3.3-dimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-äther $C_{16}H_{22}O_3$ = $H_2C<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CH_2\\CO\text{———}CH\end{matrix}>C\cdot O\cdot C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\CH\text{———}CO\end{matrix}>CH_2$. *B.* Aus Dimethyldihydroresorcin und PCl_3, neben 3-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (Crossley, Le Sueur, *Soc.* **83**, 119). — Prismen (aus Aceton), Nadeln (aus Alkohol). F: 99,5°. Leicht löslich in Chloroform und Äther. — Geht beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge in Dimethyldihydroresorcin über. Entfärbt Brom in Chloroform erst beim Erwärmen.

Acetat des 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5), O-Acetyl-dimethyldihydroresorcin $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_8H_{11}O$. *B.* Beim Kochen von Dimethyldihydroresorcin mit Essigsäureanhydrid unter Ausschluß von Alkali (Dieckmann, Stein, *B.* **37**, 3379). — Flüssig. Kp_{18}: 144°. Reagiert neutral, gibt keine $FeCl_3$-Reaktion. — Wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert, bei Gegenwart von Natriumacetat erfolgt aber Umlagerung in C-Acetyl-dimethyldihydroresorcin (1.1-Dimethyl-4-äthylon-cyclohexandion-(3.5); Bd. VII, S. 860). Wird durch Wasser langsam, durch Alkalien schnell verseift.

Glyoxylsäure-bis-[5-oxo-3.3-dimethyl-cyclohexen-(6)-yl]-acetal $C_{18}H_{24}O_6$ = $HO_2C\cdot CH\left[O\cdot C<\begin{matrix}CH_2\cdot C(CH_3)_2\\CH\text{———}CO\end{matrix}>CH_2\right]_2$. *B.* Aus Glyoxylsäure und Dimethyldihydroresorcin in wäßr.-alkoh. Lösung bei Gegenwart von HCl (Vorländer, v. Schilling, *B.* **34**, 1650). — Krystalle. Schmilzt bei 210—212° unter Wasserverlust, erstarrt dann und verflüssigt sich wieder bei 230°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung braun.

Hypochlorit des 4-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5), Dichlordimethyldihydroresorcin $C_8H_{10}O_2Cl_2 = ClC<\begin{matrix}C(OCl)\cdot CH_2\\CO\text{——}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von 10 g Dimethyldihydroresorcin in 130 ccm Chloroform mit Chlor (Vorländer, Kohlmann, *A.* **322**, 256). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 112°. Verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen unter Verbreitung eines stechenden Geruchs. Leicht löslich in absol. Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser. Unlöslich in kalter Alkalilauge und Sodalösung. Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder Zinkstaub + Essigsäure entsteht Dimethyldihydroresorcin. Durch Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure erhält man 4-Chlor-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5). Macht aus Kaliumjodidlösung Jod frei. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkalilauge unter Gelbfärbung und Bildung von Alkalihypochlorit.

Methyläther des 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5) $C_9H_{13}O_2Br$ = $BrC<\begin{matrix}C(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\\CO\text{———}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* In geringer Ausbeute beim Kochen von 4 g 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5) mit 20 ccm Methylalkohol und 1,6 ccm konz. Schwefelsäure (Vorländer, Kohlmann, *A.* **322**, 252). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 104°.

Hypobromit des 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5), Dibromdimethyldihydroresorcin $C_8H_{10}O_2Br_2 = BrC<\begin{matrix}C(OBr)\cdot CH_2\\CO\text{——}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 4,8—5,0 ccm Brom in 120 ccm Chloroform auf eine mit Eis gekühlte Lösung von 5,0 g Dimethyldihydroresorcin in 75 ccm Chloroform (Vorländer, Kohlmann, *A.* **322**, 257). Aus Dimethyldihydroresorcin oder dessen Monoimid (Bd. VII, S. 560) in wäßr. Lösung mit Bromwasser (Haas, *Soc.* **89**, 194). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144° (V., K.), 144—146° (H.).

Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; unlöslich in kaltem kohlensaurem und ätzendem Alkali (V., K.). — Durch Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub + Essigsäure entsteht Dimethyldihydroresorcin. Behandlung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung liefert 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5). Setzt aus Kaliumjodidlösung Jod in Freiheit. Liefert beim Schütteln mit kalter Kalilauge, schneller beim Erwärmen, Bromoform bezw. CBr_4 und Alkalihypobromit; beim Zerlegen mit KI und Sodalösung entsteht in geringer Menge Jodoform. Wird beim Erhitzen mit Wasser auf 95—100° unter Freiwerden von Brom in eine harzartige Verbindung umgewandelt.

4. ***4-Methyl-1-methenol-cyclohexanon-(2), Oxymethylen-methyl-cyclohexanon*** $C_8H_{12}O_2 = CH_3\cdot HC{<}{}^{CH_2\cdot CO}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C{:}CH\cdot OH$ ist desmotrop mit 4-Methyl-1-methylal-cyclohexanon-(2), Bd. VII, S. 563.

5. ***1-[Propylon-(1¹)]-cyclopenten-(1)-ol-(2)*** $C_8H_{12}O_2 = {}^{H_2C\cdot C(OH)}_{H_2C—CH_2}{>}C\cdot CO\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 1-[Propylon-(1¹)]-cyclopentanon-(2), Bd. VII, S. 563.

6. ***Bicyclooctanolon aus Bicyclo-[0.x.x]-octen*** (s. Bd. V, S. 120) $C_8H_{12}O_2 = C_6H_{10}{<}{}^{CO}_{CH\cdot OH}$. *B.* Aus Bicyclo-[0.x.x]-octen (Bd. V, S. 120) und $KMnO_4$ in kaltem wäßr. Aceton (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, *B.* **40**, 967). — Nadeln (aus Äther). F: 65—65,5°. Sehr leicht löslich in Wasser; löst sich nach einigem Aufbewahren im Exsiccator nicht mehr klar in Wasser. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Gibt mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung eine krystallisierende Säure. Permanganat in Gegenwart von Soda wird langsam entfärbt.

Semicarbazon $C_9H_{15}O_2N_3 = C_6H_{10}{<}{}^{C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2}_{CH\cdot OH}$. Derbe Prismen. Zersetzungspunkt 251°; schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (W., V., *B.* **40**, 967).

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{14}O_2$.

1. ***1-[Propylon-(1¹)]-cyclohexen-(1)-ol-(2)*** $C_9H_{14}O_2 = H_2C{<}{}^{CH_2\cdot C(OH)}_{CH_2\cdot CH_2}{>}C\cdot CO\cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 1-[Propylon-(1¹)]-cyclohexanon-(2), Bd. VII, S. 564.

2. ***1-Methoäthyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5) (Monoenol-Form des Isopropyldihydroresorcins)*** $C_9H_{14}O_2 = HC{<}{}^{C(OH)\cdot CH_2}_{CO——CH_2}{>}CH\cdot CH(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 1-Methoäthyl-cyclohexandion-(3.5), Bd. VII, S. 564.

Äthyläther $C_{11}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_9H_{13}O$. *B.* Aus dem Silbersalz des Isopropyldihydroresorcins und Äthyljodid beim Erhitzen in Äther (CROSSLEY, *Soc.* **81**, 679). — Hellgelbe ölige Flüssigkeit. Kp_{762}: 284°.

3. ***1-Methyl-4-äthylon-cyclohexen-(3)-ol-(3)*** $C_9H_{14}O_2 = CH_3\cdot CO\cdot C{<}{}^{C(OH)\cdot CH_2}_{CH_2——CH_2}{>}CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanon-(3), Bd. VII, S. 564.

4. ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)*** $C_9H_{14}O_2 = HC{<}{}^{C(OH)\cdot CH(CH_3)}_{CO————CH_2}{>}C(CH_3)_2$ oder ***1.1.2-Trimethyl-cyclohexen-(4)-ol-(5)-on-(3)*** $C_9H_{14}O_2 = HC{<}{}^{CO\cdot CH(CH_3)}_{C(OH)—CH_2}{>}C(CH_3)_2$ ***(Monoenol-Form des Trimethyldihydroresorcins)*** ist desmotrop mit 1.1.2-Trimethyl-cyclohexandion-(3.5), Bd. VII, S. 565.

Äthyläther $C_{11}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_9H_{13}O$. *B.* Aus dem Silbersalz des Trimethyldihydroresorcins beim Kochen mit Methylalkohol und Äthyljodid (CROSSLEY, *Soc.* **79**, 144). — Dickes Öl. Kp_{750}: 265°.

Hypobromit des 4-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-ons-(5) $C_9H_{12}O_2Br_2$ $= BrC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OBr)\cdot CH(CH_3)}{CO\text{———}CH_2}>C(CH_3)_2$ oder **Hypobromit des 4-Brom-1.1.2-trimethyl-cyclohexen-(4)-ol-(5)-ons-(3)** $C_9H_{12}O_2Br_2 = BrC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH(CH_3)}{C(OBr)\text{—}CH_2}>C(CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. VORLÄNDER, *A.* **322**, 242 ff. — *B.* Aus 1.1.2-Trimethyl-cyclohexandion-(3.5) und Natriumhypobromit (CROSSLEY, *Soc.* **79**, 146). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 112,5°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Alkohol, Petroläther und Wasser. — Gibt mit überschüssigem Natriumhypobromit α.β.β-Trimethyl-glutarsäure.

5. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(4)-on-(5)*** bezw. ***1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(5)-ol-(5)-on-(4)*** $C_9H_{14}O_2 = HO\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot CH_2}{CO\text{——}CH_2}>C(CH_3)_2$ bezw. $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{C(OH)\text{==}CH}>C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 1.1.3-Trimethyl-cyclohexandion-(4.5), Bd. VII, S. 565.

7. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-on-(3) (?), p-Menthen-(1)-ol-(2)-on-(3) (?), Buccocampher, Diosphenol*** $C_{10}H_{16}O_2 =$ $CH_3\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{—}CH_2}{C(OH)\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ (?) s. Bd. VII, S. 566.

Methyläther $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Aus Diosphenol, CH_3I und KOH in siedendem Alkohol (SHIMOYAMA, *Ar.* **226**, 405). — Flüssig. Kp: 232—235°. D^{15}: 0,985. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser.

Äthyläther $C_{12}H_{20}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_{15}O$. Flüssig. Kp: 270—272°. D^{15}: 0,967. Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser (SHIMOYAMA, *Ar.* **226**, 406).

Acetat $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{15}O$. *B.* Aus Diosphenol und Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (SHIMOYAMA, *Ar.* **226**, 407; SEMMLER, MC KENZIE, *B.* **39**, 1167). — Kp_{13}: 138—143°; D^{20}: 1,034; n_D: 1,4848 (SE., MC K.). D^{20}: 1,032 (SH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser (SH.).

2. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexen-(1)-on-(6), p-Menthen-(1)-ol-(8)-on-(6), Oxycarvotanaceton, Carvonhydrat*** $C_{10}H_{16}O_2 =$ $CH_3\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$.

a) ***Rechtsdrehende Form, d-Carvonhydrat*** $C_{10}H_{16}O_2 =$ $CH_3\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH\cdot CH_2}>CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Bei 70-stdg. Schütteln von 60 g d-Carvon mit 600 g 40%iger Schwefelsäure, neben viel Carvacrol (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1719). — *Darst.* d-Carvon wird durch Kochen mit 36,5%iger Natriumdisulfitlösung in carvonhydrosulfonsaures Natrium übergeführt, dieses etwa 8 Tage der Einw. von Schwefelsäure überlassen und die entstandene Carvonhydrathydrosulfonsäure durch Eingießen in 25—30%ige Natronlauge in Carvonhydrat und Natriumsulfit zersetzt (KNOEVENAGEL, SAMEL, *B.* **39**, 679; KNOLL & Co., D. R. P. 165726; *C.* **1906** I, 299). — Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: 41—42° (R., SCH.), 42—43° (K., SA.). Kp_{10}: 154°; Kp_{11}: 155°; Kp_{14}: 157—158° (R., SCH.); Kp_{16}: 160° (K., SA.). Leicht löslich in kaltem Wasser (R., SCH.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin (K., SA.), sonst leicht löslich (R., SCH.; K., SA.). $[\alpha]_D^{20}$: +43,06° (in Alkohol; p = 9,965) (R., SCH.); $[\alpha]_D^{20}$: +43° (in 25,85%iger alkoh. Lösung) (K., SA.). — Beim Erhitzen von Carvonhydrat für sich im Vakuum erhält man Carvacrol und wenig Carvon (K., SA.). Bei der Reduktion von Carvonhydrat mit Zinkstaub und Alkali in wäßr.-alkoh. Lösung entsteht linksdrehendes Dihydrocarvonhydrat neben hochsiedenden Produkten (K., SA.). Bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol entsteht α-p-Menthandiol-(2.8) (Bd. VI, S. 748) (R., SCH.; K., SA.). Carvonhydrat addiert in der Kälte kein Disulfit (K., SA.). Reagiert nicht mit Benzoylchlorid oder Phenylsenföl (K., SA.). Geschmack zuerst brennend, dann sehr bitter (R., SCH.).

Oxim $C_{10}H_{17}O_2N = HO\cdot C_{10}H_{15}{:}N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 114—114,5° (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1720), 112,5—114° (KNOEVENAGEL, SAMEL, *B.* **39**, 681). Dreht schwach nach links (K., S.).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_2N_3 = HO\cdot C_{10}H_{15}{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176° (RUPE, SCHLOCHOFF, *B.* **38**, 1721), 177—179° (KNOEVENAGEL, SAMEL, *B.* **39**, 681).

b) ***Inaktive Form, dl-Carvonhydrat*** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot C \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_2 \\ CH \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$.
B. Durch Oxydation von inaktivem p-Menthen-(1)-di l-(6.8) (Pinolhydrat) mit CrO_3 + Eisessig (WALLACH, *A.* **291**, 355) oder mit wäßr. Mercuriacetat in Gegenwart von etwas Essigsäure, zunächst bei Zimmertemperatur, dann in der Hitze (HENDERSON, AGNEW, *Soc.* **95**, 293). Man schüttelt d- oder l-Pinen 3—4 Tage mit wäßr. Mercuriacetatlösung und kocht dann noch 2 Tage; intermediär entsteht hierbei Pinolhydrat (H., A., *Soc.* **95**, 292; vgl. BALBIANO, PAOLINI, *R. A. L.* [5] **11** II, 67; *B.* **35**, 2995; **36**, 3575; PAOLINI, VESPIGNANI, B., *G.* **36** I, 301; H., EASTBURN, *Soc.* **95**, 1465). — Dickes, fast farbloses Öl von campherartigem Geruch. Kp_5: 145°; Kp_{13}: 164,5—165°; Kp_{20}: 170—171° (B., P.; P., V., B.); Kp_{10}: 154° bis 155° (H., A.). D_0^0: 1,069 (B., P.; P., V., B.). $n_D^{14,5}$: 1,5065 (aus d-Pinen), 1,5085 (aus l-Pinen) (B., P., *B.* **36**, 3576). Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (B., P.; P., V., B.). Optisch inaktiv (B., P.; P., V., B.). — Liefert bei der Oxydation in saurer Lösung mit $KMnO_4$ neben Aceton und viel Harz Terpenylsäure $\begin{smallmatrix} HO_2C \cdot CH_2 \cdot HC - CH_2 \\ (CH_3)_2C \text{——} O \end{smallmatrix} CO$ (B., P.; P., V., B.). Wird durch Natrium in feuchtem Äther zu Pinolhydrat reduziert (H., A.). Mit wäßr. Jodwasserstoffsäure erfolgt schon in der Kälte Übergang in Carvacrol (H., A.). Addiert in Chloroform 2 At.-Gew. Brom (B., P.; P., V., B.). Geht beim Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure auf 80° in Carvon und Carvacrol (H., A.), mit verd. Schwefelsäure fast vollständig in Carvacrol über (B., P.; P., V., B.).

Oxim $C_{10}H_{17}O_2N = HO \cdot C_{10}H_{15}:N \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von dl-α-Terpineol-nitrosochlorid (Bd. VI, S. 60) mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in Alkohol (WALLACH, *A.* **291**, 347). Aus dl-Carvonhydrat durch Oximierung (W., *A.* **291**, 356). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 133—134° (W.), 138,5° (BALBIANO, PAOLINI, *R. A. L.* [5] **11** II, 67; *B.* **35**, 2996; P., VESPIGNANI, B., *G.* **36** I, 303). — Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht zunächst dl-Carvon, dann Carvacrol (W.). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht 4-Aminothymol $(CH_3)^3C_6H_2(OH)^1(NH_2)^4(C_3H_7)^6$ (W.).

Diacetat des Oxims $C_{14}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_{15}:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Essigester). F: 107° (WALLACH, *A.* **291**, 348).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_2N_3 = HO \cdot C_{10}H_{15}:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. WALLACH (*A.* **291**, 356) erhielt Krystalle mit 1 H_2O (aus Methylalkohol) vom Schmelzpunkt 174°; BALBIANO, PAOLINI (*R. A. L.* [5] **11** II, 67; *B.* **35**, 2996; **36**, 3576) und P., VESPIGNANI, B. (*G.* **36** I, 303) erhielten wasserfreie Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 175—176°.

3. ***1.1-Dimethyl-2-äthylon-cyclohexen-(2)-ol-(3)*** $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} C(OH):C(CO \cdot CH_3) \\ CH_2 \text{————} CH_2 \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 1.1-Dimethyl-2-äthylon-cyclohexanon-(3), Bd. VII, S. 567.

4. ***1.1-Dimethyl-4-äthylon-cyclohexen-(3)-ol-(3)*** $C_{10}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} C(OH) \cdot CH_2 \\ CH_2 - CH_2 \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 1.1-Dimethyl-4-äthylon-cyclohexanon-(3), Bd. VII, S. 567.

5. ***1.1.5-Trimethyl-2-methenol-cyclohexanon-(3), Oxymethylen-dihydroisophoron*** $C_{10}H_{16}O_2 = H_2C \begin{smallmatrix} CO \cdot C(:CH \cdot OH) \\ CH(CH_3) \quad CH_2 \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 1.1.5-Trimethyl-2-methylal-cyclohexanon-(3), Bd. VII, S. 568.

6. ***1-Methyl-3-[3²-metho-propylon-(3¹)]-cyclopenten-(3)-ol-(4)*** $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{smallmatrix} (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C \cdot CH_2 \\ HO \cdot C \cdot CH_2 \end{smallmatrix} CH \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-3-[3²-metho-propylon-(3¹)]-cyclopentanon-(4), Bd. VII, S. 568.

7. ***3-Methoäthyl-1-äthylon-cyclopenten-(5)-ol-(5)*** $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{smallmatrix} (CH_3)_2CH \cdot HC \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot C(OH) \end{smallmatrix} C \cdot CO \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3-Methoäthyl-1-äthylon-cyclopentanon-(5), Bd. VII, S. 568.

8. ***3.7.7-Trimethyl-bicyclo-[0.1.4]-heptanol-(3)-on-(2), Oxycaron*** $C_{10}H_{16}O_2 = \begin{smallmatrix} (HO)(CH_3)C \text{—} CO \text{—} CH \\ H_2C - CH_2 - CH \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$. *B.* 13,5 g aktives 8-Brom-p-menthanol-(1)-on-(2) (Aus-

gangsmaterial linksdrehendes Dihydrocarvon) werden in methylalkoholischer Lösung mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. KOH digeriert, bis eine ausgeätherte Probe sich bromfrei erweist (BAEYER, *B.* **31**, 3212). — Zähflüssiges Öl. Kp_{19}: 134—135°. Leicht löslich in Wasser. Eine Lösung in der doppelten Gewichtsmenge Äther dreht im Dezimeterrohre + 32,66°. — Wird von Chromsäuregemisch zum aktiven Lacton $\begin{matrix} OC\cdot O\cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C\text{——}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 2475) oxydiert. Gegen $KMnO_4$ in der Kälte beständig. Mit wäßr. Salzsäure (bei 0° gesättigt) entsteht aktives 1.8-Dichlor-p-menthanon-(2), mit Eisessig-Bromwasserstoff aktives 1.8-Dibrom-p-menthanon-(2). Verd. Schwefelsäure erzeugt linksdrehendes p-Menthandiol-(1.8)-on-(2) (Ketoterpin).

Oxim $C_{10}H_{17}O_2N = HO\cdot C_{10}H_{15}:N\cdot OH$. Prismen. F: 138° (B., *B.* **31**, 3213).

Semicarbazon $C_{11}H_{19}O_2N_3 = HO\cdot C_{10}H_{15}:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Seidenartige Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197° (B., *B.* **31**, 3213).

9. ***1-Methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(5)-on-(3)*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) und Acetessigester bei folgeweiser Einw. von Natriumäthylat und von Kalilauge (RABE, *B.* **37**, 1672). — Dickflüssiges Öl von schwachem Geruch. Kp_{17-18}: 170—173° (korr.). Löslich in viel kaltem Wasser; mit Wasserdampf flüchtig.

$$\begin{matrix} H_2C-C(CH_3)-CH_2 \\ H_2C \quad CH_2 \quad CO \\ H_2C-C(OH)-CH_2 \end{matrix}$$

Acetat $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_{15}O$. Fast farbloses Öl. Kp_{16}: 172—176° (RABE).

Oxime $C_{10}H_{17}O_2N = HO\cdot C_{10}H_{15}:N\cdot OH$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Neben dem niedrigschmelzenden Diastereoisomeren aus 1-Methyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(5)-on-(3) und salzsaurem Hydroxylamin in alkoh.-alkal. Lösung; auf Zusatz von Eisessig scheidet sich das hochschmelzende Oxim ab; das Isomere wird nach Entfernung des Alkohols ausgeäthert (RABE, *A.* **360**, 278). — Farblose Prismen mit Krystallbenzol (aus Benzol). Ist, bei 120° getrocknet, benzolfrei. F: 201°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, ziemlich schwer in Benzol.

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* s. o. — Prismatische Nadeln (aus Benzol). F: 145° (RABE, *A.* **360**, 278).

10. ***Oxyfenchon*** $C_{10}H_{16}O_2$ ***von Rimini.*** Zur Konstitution vgl. RI., *G.* **39** II, 190. — Aus der gepaarten Glykuronsäure, welche im Tierkörper nach Darreichung von d-Fenchon entsteht, durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 247). — Krystalle (aus Petroläther); F: 89°; Kp_{14}: 145—147°; Kp: 253—255° (RI., *R. A. L.* [5] **10** I, 248). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: RI., *G.* **39** II, 189. — Reagiert nicht mit Phenylisocyanat (RI., *R. A. L.* [5] **10** I, 248).

11. ***Oxyfenchon (?)*** $C_{10}H_{16}O_2$ ***von Konowalow*** (Ж. **35**, 958; *C.* **1904** I, 282) siehe bei tert. Nitro-d-fenchon, Bd. VII, S. 99.

12. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-on-(2), Camphanol-(3)-on-(2), 3-Oxy-campher*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel. Wurde von MANASSE (*B.* **35**, 3816, 3820) in zwei diastereoisomeren (wahrscheinlich teilweise racemisierten) Formen erhalten.

$$\begin{matrix} H_2C-C(CH_3)-CO \\ C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH\text{——}CH\cdot OH \end{matrix}$$

a) ***Niedrigerschmelzende Form des 3-Oxy-camphers, α-Oxy-campher vom Schmelzpunkt 203—205°*** $C_{10}H_{16}O_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix} CO \\ CH\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Aus Campherchinon (Bd. VII, S. 581) in wasserhaltigem Äther mit Aluminiumamalgam, oder mit Zinkstaub und verd. Säuren, oder mit Zinkstaub und Eisessig unterhalb 30—40° (MAN., *B.* **30**, 659; Höchster Farbw., D.R.P. 91718; *Frdl.* **4**, 1310). Durch Erhitzen von 3-Oxy-campher-carbonsäure-(3) auf ihren Schmelzpunkt (LAPWORTH, CHAPMAN, *Soc.* **79**, 384). — *Darst.* Man löst 100 g Campherchinon in 200 g siedendem Eisessig, fällt es unter Schütteln mit 1800 ccm Wasser von ca. 70° in fein verteilter Form wieder aus, trägt unter Rühren 100 g Zinkstaub ein, erhitzt noch einige Zeit, saugt ab, übersättigt das Filtrat unter Kühlung mit wäßr. Natronlauge und äthert wiederholt aus; beim Verdampfen der getrockneten äther. Lösung hinterbleibt 3-Oxy-campher vom Schmelzpunkt 203—205° (MAN., *B.* **35**, 3812). — Weiße gefiederte Krystalle (aus Ligroin), Nädelchen (aus Benzol-Petroläther). F: 203—205° (MAN., *B.* **30**, 662), 205—206° (L., CH.). Sublimierbar; langsam flüchtig mit Wasserdampf, wobei ein schwacher, süßlich-pfefferartiger Geruch auftritt (MAN., *B.* **30**, 664). Löslich in 50 Tln. kalten Wassers, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Ligroin, sehr leicht in sonstigen organischen Mitteln (MAN., *B.* **30**, 663). $[\alpha]_D$: + 12,8° (1,89 g in 20 ccm alkoh. Lösung) (MAN., *B.* **35**, 3819). Rötet Lackmuspapier, liefert mit konz. Alkalilaugen Salze, die durch Wasser

hydrolysiert werden (MAN., *B.* **35**, 3812). — Verwandelt sich beim Liegen an der Luft im Lauf einiger Monate in eine zähflüssige honigartige Masse, die stark sauer reagiert und beträchtliche Mengen Camphersäure enthält; ist dagegen in Lösung haltbar (MAN., *B.* **35**, 3812). Liefert mit Chromsäure in essigsaurer Lösung Campherchinon, bei mehrtägigem Stehen mit H_2O_2 in sodaalkalischer Lösung Camphersäure (MAN., *B.* **30**, 665). Durch Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser entsteht ein schwach rechtsdrehender Campher ($[\alpha]_D$: $+11,45^0$ in Alkohol), mit Natrium und heißem Alkohol Campherglykol (Bd. VI, S. 755) (MAN., *B.* **35**, 3820). Beim Stehen des 3-Oxy-camphers vom Schmelzpunkt 203—205° mit äthylalkoholischer Salzsäure entsteht 3-Äthoxy-campher und eine ölige Verbindung $C_{12}H_{20}O_2$ (s. u.), die als Hauptprodukt gebildet wird, wenn man den Oxycampher ca. 12 Stdn. mit 9%iger alkoh. Salzsäure kocht; analog verläuft die Reaktion mit methylalkoholischer Salzsäure (MAN., *B.* **35**, 3813).

Nach Verfütterung des 3-Oxy-camphers vom Schmelzpunkt 203—205° an Hunde tritt im Harn 3-Oxy-campher-glykuronsäure (s. u.) auf (MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **2**, 328). 3-Oxy-campher vom Schmelzpunkt 203—205° setzt, subcutan oder per os zugeführt, die Erregbarkeit des Atemzentrums herab (HEINZ, *B.* **30**, 667). Über das sonstige physiologische Verhalten vgl. ABDERHALDENS Biochemisches Handlexikon, Bd. VII [Berlin 1912], S. 547.

3-Oxy-campher findet in Form einer 50%igen alkoh. Lösung unter dem Namen „Oxaphor" als Antidyspnoicum Verwendung (MAN., *B.* **35**, 3813 Anm.).

3-Oxy-campher-glykuronsäure $C_{16}H_{24}O_8$. *B.* Findet sich im Hundeharn nach Verfütterung von α-Oxy-campher (MAGNUS-LEVY, *Bio. Z.* **2**, 328). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 138°. $[\alpha]_D$: $-30,55^0$ (in 4,91%iger wäßr. Lösung). Liefert bei der Spaltung mit verd. Schwefelsäure 3-Oxy-campher zurück. — Natriumsalz. $[\alpha]_D$: $-32,7^0$ (in 4,51%iger wäßr. Lösung). — $AgC_{16}H_{23}O_8 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser).

Verbindung $C_{12}H_{20}O_2$. *B.* Entsteht neben 3-Äthoxy-campher bei der Behandlung von 3-Oxy-campher mit alkoh. Salzsäure (MANASSE, *B.* **35**, 3815). — Farbloses Öl, dessen Geruch an Campher und Pfefferminz erinnert. Kp_{714}: 231—232°. — Beständig gegen Natronlauge, konz. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure; verändert sich kaum beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 130° im Rohr.

Oxim des niedrigerschmelzenden 3-Oxy-camphers $C_{10}H_{17}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot OH\\ |\\ CH\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Oxy-campher vom Schmelzpunkt 203—205° mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (MANASSE, *B.* **30**, 668). — Pyramiden (aus Äther-Ligroin oder Alkohol-Wasser) mit ½ Mol. H_2O, das im Vakuum über H_2SO_4 abgegeben wird. Schmilzt wasserhaltig bei 86—87°, wasserfrei bei 121—122°. Die wasserfreie Verbindung nimmt an der Luft wieder ½ Mol. H_2O auf.

Semicarbazon des niedrigerschmelzenden 3-Oxy-camphers $C_{11}H_{19}O_2N_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\\ |\\ CH\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Oxy-campher vom Schmelzpunkt 203—205° mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol (MANASSE, *B.* **30**, 667). — Prismen (aus Alkohol). F: 182—183° (geringe Zers.).

b) ***Höherschmelzende Form des 3-Oxy-camphers, α-Oxy-campher vom Schmelzpunkt 212—213°***, von MANASSE (*B.* **35**, 3816) als „β-Oxy-campher" bezeichnet, $C_{10}H_{16}O_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ |\\ CH\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Durch mehrstündiges Schütteln von 3-Methoxy-campher oder von 3-Äthoxy-campher mit konz. Salzsäure (MANASSE, *B.* **35**, 3816). — F: 212—213°. $[\alpha]_D$: $+12,3^0$ (1,915 g in 20 ccm alkoh. Lösung). — Haltbarer als der 3-Oxy-campher vom Schmelzpunkt 203—205°. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Campherchinon, durch Reduktion mit Natriumamalgam ein ganz schwach rechtsdrehender Campher ($[\alpha]_D$: $+1,3^0$ in Alkohol). Beim Stehen mit methylalkoholischer Salzsäure wird der gleiche 3-Methoxy-campher wie aus dem 3-Oxy-campher vom Schmelzpunkt 203—205° gebildet, jedoch in weit besserer Ausbeute und ohne Bildung des öligen Nebenproduktes; mehrstündiges Kochen mit alkoh. Salzsäure führt indessen zu einem öligen Produkt.

Oxim des höherschmelzenden 3-Oxy-camphers $C_{10}H_{17}O_2N = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot OH\\ |\\ CH\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Aus dem 3-Oxy-campher vom Schmelzpunkt 212—213° mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (MANASSE, *B.* **35**, 3817). — Dreieckige Tafeln (aus Ligroin). F: 83—84°.

Semicarbazon des höherschmelzenden 3-Oxy-camphers $C_{11}H_{19}O_2N_3 = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2\\ |\\ CH\cdot OH\end{matrix}$. *B.* Aus dem 3-Oxy-campher vom Schmelzpunkt 212—213° mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr. Alkohol (MANASSE, *B.* **35**, 3818).

— Krystalle (aus Alkohol). F: 202—204°. In Alkohol leichter löslich als das Semicarbazon des 3-Oxy-camphers vom Schmelzpunkt 203—205°.

c) ***3-Oxy-campher-Derivate, von denen ungewiß ist, zu welcher der beiden unter a und b behandelten Formen sie sterisch gehören.***

3-Methoxy-campher $C_{11}H_{18}O_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Neben einem öligen Produkt durch 1—2-tägiges Stehen einer Lösung des 3-Oxy-camphers vom Schmelzpunkt 203° bis 205° in wasserfreier 5—9%iger methylalkoholischer Salzsäure (MANASSE, *B.* **35**, 3813). Entsteht auch, und zwar in besserer Ausbeute, aus dem 3-Oxy-campher vom Schmelzpunkt 212—213° mit methylalkoholischer Salzsäure (M.). — Geruch- und geschmacklose Prismen (aus Methylalkohol). F: 149—150°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in siedendem, schwer in kaltem Methylalkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei mehrstündigem Schütteln mit konz. wäßr. Salzsäure die höher schmelzende Form des 3-Oxy-camphers, bei mehrstündigem Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure ein öliges Produkt.

3-Äthoxy-campher $C_{12}H_{20}O_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\ CH\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Neben einer öligen Verbindung $C_{12}H_{20}O_2$ (S. 12) bei 1—2-tägigem Stehen einer Lösung des 3-Oxy-camphers vom Schmelzpunkt 203—205° in wasserfreier äthylalkoholischer Salzsäure (MANASSE, *B.* **35**, 3814). — Viereckige Tafeln (aus Alkohol). F: 85—86°. Etwas leichter löslich als 3-Methoxy-campher. — Bei mehrstündigem Schütteln mit konz. Salzsäure entsteht der 3-Oxy-campher vom Schmelzpunkt 212—213°.

13. ***1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(6 oder 1¹)-on-(2), Camphanol-(6 oder 1¹)-on-(2), β-Oxy-campher*** $C_{10}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formeln. Sterisch dem d-Campher entsprechende Form.

$$\begin{array}{l}HO\cdot HC-C(CH_3)-CO\\ \quad\quad | \quad C(CH_3)_2 \quad |\\ H_2C-CH\text{———}CH_2\end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l}H_2C-C(CH_2\cdot OH)-CO\\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad |\\ H_2C-CH\text{————}CH_2\end{array}$$

[d-Campheryl-(6 oder 1¹)]-mercaptan, *β*-Sulfhydryl-d-campher, „[d-Campher]-*β*-thiol" $C_{10}H_{16}OS$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch

$$\begin{array}{l}HS\cdot HC-C(CH_3)-CO\\ \quad\quad | \quad C(CH_3)_2 \quad |\\ H_2C-CH\text{———}CH_2\end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l}H_2C-C(CH_2\cdot SH)-CO\\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad |\\ H_2C-CH\text{————}CH_2\end{array}$$

gelindes Erärmen von Campher-*β*-sulfochlorid mit Zinn und konz. Salzsäure (LOWRY, DONINGTON, *Soc.* **83**, 480). — Prismen (aus Methylalkohol). Der Geruch erinnert an Campher und verbrannten Kautschuk. Rhombisch (oder monoklin ?). F: 66°. Leicht flüchtig mit Dampf. $[\alpha]_D^{11}$: +6° (in Aceton, c = 10). Wird durch Wasser aus der alkoh.-alkal. Lösung gefällt. — $Pb(SC_{10}H_{15}O)_2$. — $ClHg\cdot S\cdot C_{10}H_{15}O$. Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol.

Bis-[4-methoxy-phenyl]-[d-campheryl-(6 oder 1¹)]-sulfoniumhydroxyd $C_{24}H_{30}O_4S = (C_{10}H_{15}O)S(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 748. — *B.* Das Sulfat entsteht, wenn man eine kalte Lösung von campher-*β*-sulfinsaurem Zink (Syst. No. 1513) in konz. Schwefelsäure mit Anisol versetzt (S., HILDITCH, *Soc.* **91**, 526). — $2C_{24}H_{29}O_3S\cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelber Niederschlag (aus Aceton mit Wasser). F: 166° (Zers.). $[\alpha]_D^{22}$: —51,8° (in Epichlorhydrin; c = 2,009) (S., H.). — $(C_{24}H_{29}O_3S)_2Cr_2O_7$. Orangefarbiges amorphes Pulver. F: 110° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Aceton und Epichlorhydrin (S., H.).

Bis-[4-äthoxy-phenyl]-[d-campheryl-(6 oder 1¹)]-sulfoniumhydroxyd $C_{26}H_{34}O_4S = (C_{10}H_{15}O)S(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. SMILES, LE ROSSIGNOL, *Soc.* **93**, 748. — *B.* Das Sulfat entsteht, wenn man eine kalte Lösung von campher-*β*-sulfinsaurem Zink in konz. Schwefelsäure mit Phenetol versetzt (S., HILDITCH, *Soc.* **91**, 527). — $2C_{26}H_{33}O_3S\cdot Cl + PtCl_4$. Hellbraunes krystallinisches Pulver. F: 152°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Epichlorhydrin. $[\alpha]_D^{23}$: —57,3° (in Epichlorhydrin; c = 2,023). — $(C_{26}H_{33}O_3S)_2Cr_2O_7$. Unbeständiges orangefarbiges Pulver. F: 114° (Zers.).

Acetat des *β*-Sulfhydryl-d-camphers $C_{12}H_{18}O_2S = (C_{10}H_{15}O)S\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus *β*-Sulfhydryl-campher durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (LOWRY, DONINGTON, *Soc.* **83**, 483). — Nadeln (aus kaltem Alkohol). F: 38°. $[\alpha]_D^{8}$: —41° (in Alkohol; c = 5).

Di-[d-campheryl-(6 oder 1¹)]-disulfid $C_{20}H_{30}O_2S_2 = (C_{10}H_{15}O)S\cdot S(C_{10}H_{15}O)$. *B.* Aus *β*-Sulfhydryl-campher (s. o.) in Alkohol durch Oxydation mit $FeCl_3$ oder Jod (LOWRY, DONINGTON, *Soc.* **83**, 482). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 224°. Ziemlich leicht löslich in verd. Alkohol. $[\alpha]_D^{11}$: —97° (in Aceton, c = 2,7).

Di-[d-campheryl-(6 oder 1¹)]-disulfon $C_{20}H_{30}O_6S_2 = (C_{10}H_{15}O)SO_2\cdot SO_2(C_{10}H_{15}O)$. *B.* Neben Campher-*β*-sulfonsäure durch Oxydation von Campher-*β*-sulfinsäure (Syst. No. 1513) mit

$KMnO_4$ in verdünnt-schwefelsaurer Lösung (SMILES, HILDITCH, *Soc.* **91**, 525). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 138°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig. $[\alpha]_D^{22}$: + 30,6° (in Chloroform, c = 2,028). — Liefert mit Alkali die Salze der Campher-β-sulfin- und β-sulfonsäure, mit Ammoniak die Verbindung $C_{10}H_{15}O_2NS$ (s. bei Campher-β-sulfonamid, Syst. No. 1572).

14. ***Campherol*** $C_{10}H_{16}O_2$ s. Bd. VII, S. 110.

Camphoglykuronsäuren $C_{16}H_{24}O_8$ s. Bd. VII, S. 110.

15. ***Verbindung*** $C_{10}H_{16}O_2$[1]) aus d-Campher s. Bd. VII, S. 110.

16. ***Verbindung*** $C_{10}H_{16}O_2$ aus 3-Amino-d-campher und salpetriger Säure s. bei 3-Amino-d-campher, Syst. No. 1873.

8. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{18}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthyl-2-methenol-cyclohexanon-(3), 2-Oxymethylenmenthon*** $C_{11}H_{18}O_2 = CH_3\cdot HC<\substack{CH_2 \text{———} CH_2 \\ C(:CH\cdot OH)\cdot CO}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 2-Formyl-menthon, Bd. VII, S. 568.

Acetat $C_{13}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{11}H_{17}O$. *B.* Aus Oxymethylenmenthon mit Essigsäureanhydrid bei 150—160° im Druckrohr (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 395). — Flüssig. $Kp_{12,5}$: 160—162°.

2. ***5-Methyl-2-methoäthyl-1-methenol-cyclohexanon-(6), Oxymethylentetrahydrocarvon, Oxymethylen-carvomenthon*** $C_{11}H_{18}O_2$ = $CH_3\cdot HC<\substack{CO\cdot C(:CH\cdot OH) \\ CH_2 \text{———} CH_2}>CH\cdot CH(CH_3)_2$ ist desmotrop mit Formyltetrahydrocarvon, Formylcarvomenthon, Bd. VII, S. 569.

3. ***1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-4-methenol-cyclopentanon-(5), Oxymethylen-thujamenthon*** $C_{11}H_{18}O_2 = \substack{(CH_3)_2CH\cdot HC\cdot CH(CH_3) \\ HO\cdot HC:C \text{———} CO}>CH\cdot CH_3$ ist desmotrop mit Formylthujamenthon, Bd. VII, S. 569.

4. ***1.3-Dimethyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(5)-on-(7)*** $C_{11}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhält 124 g 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5), 260 g Acetessigester und 1000 ccm Natriumäthylatlösung aus 23 g Natrium 48 Stdn. in schwachem Sieden, fügt dann eine Auflösung von 270 g KOH in 1350 ccm Wasser hinzu und kocht noch 18 Stunden lang (RABE, *A.* **360**, 282). — Farblose Nadeln (aus Ligroin) F: 85°. Kp_{9-10}: 160—170° (korr.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol.

$$\begin{array}{ccc} H_2C- & C(CH_3)- & CH_2 \\ | & | & | \\ OC & CH_2 & CH\cdot CH_3\ ^{2)} \\ | & | & | \\ H_2C- & C(OH)- & CH_2 \end{array}$$

Oxime $C_{11}H_{19}O_2N = HO\cdot C_{11}H_{17}:N\cdot OH$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Neben dem niedrigschmelzenden Diastereoisomeren aus Dimethylbicyclononanolon mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh.-alkal. Lösung; das hochschmelzende Oxim scheidet sich bei Zusatz von Eisessig ab; das niedrigschmelzende Oxim wird nach Entfernung des Alkohols und Zusatz von viel Pottasche ausgeäthert (RABE, *A.* **360**, 285). — Farblose prismatische Krystalle (aus Benzol). F: 186—187° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther, Benzol, sehr wenig in Ligroin und Wasser.

b) Niedrigschmelzende Form. *B.* s. o. — Farblose Prismen mit Krystallbenzol (?) (aus Benzol). Schmilzt, bei 85° getrocknet, bei 140—141°; sehr hygroskopisch (RABE, *A.* **360**, 285).

5. ***1.2.7.7-Tetramethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(2)-on-(3), 2-Methyl-camphanol-(2)-on-(3)*** $C_{11}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel. Sterisch dem d-Campher entsprechende Form.

$$\begin{array}{ccc} H_2C- & C(CH_3)- & C(OH)\cdot CH_3 \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ H_2C- & CH \text{———} & CO \end{array}$$

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben BREDT, GOEB (*J. pr.* [2] **101**, 273) für diese Verbindung die nebenstehende Konstitutionsformel nachgewiesen.

$$\begin{array}{ccc} H_2C- & C(CH_3)- & CH\cdot OH \\ | & C(CH_3)_2 & | \\ OC- & CH \text{———} & CH_2 \end{array}$$

[2]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches 1. I. 1910] erschienene Arbeit von v. BRAUN (*B.* **43**, 1500).

Oxime $C_{11}H_{19}O_2N = C_8H_{14}<\overset{C(OH)\cdot CH_3}{\underset{C:N\cdot OH}{|}}$. Von den vier möglichen stereoisomeren Oximen dieser Konstitution sind drei, bezeichnet als α-, β- und γ-Form, dargestellt; über deren Konfiguration vgl. FORSTER, *Soc.* **87**, 236. — Ein Gemisch der 3 Formen (α-, β- und γ-Oxim) entsteht aus 20 g gewöhnlichem α-Isonitrosocampher (Bd. VII, S. 584) bei Einw. von Methylmagnesiumjodid (aus 50 g CH_3I und 7,2 g Mg) in Äther; schüttelt man nach Zersetzung des Reaktionsgemisches durch kalte verd. Säure die äther. Lösung mit Kalilauge aus, so gehen β- und γ-Oxim in die alkal. Lösung, das α-Oxim bleibt im Äther (F.). Bei Einw. eines großen Überschusses von CH_3MgI auf gewöhnlichen α-Isonitrosocampher entstehen nur β- und γ-Oxim.

α-Oxim $C_{11}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. o. — Blätter (aus Petroläther). F: 178°. $[\alpha]_D$: +84,2° (0.5890 g in 25 ccm Chloroform). Geht beim Stehen der Lösung in Chloroform in das γ-Oxim über. Beim Kochen mit 10%iger Schwefelsäure entsteht das innere Anhydrid $C_{11}H_{17}ON$ (Syst. No. 4193). Leicht löslich in 10%iger Kalilauge; die Lösung liefert beim Kochen kein Anhydrid.

$C_8H_{14}<\overset{C(OH)\cdot CH_3}{\underset{C:N\cdot OH}{|}}$

β-Oxim $C_{11}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. o. — F: 183°. Leicht löslich in siedendem Petroläther. $[\alpha]_D$: +67,8° (0,5224 g in 25 ccm Chloroform); die Drehung verändert sich nicht beim Stehen der Lösung im Licht. — Geht beim Erhitzen auf dem Wasserbad in die γ-Form über. Bei 1-stdg. Stehen mit 10%iger Schwefelsäure oder beim Kochen mit 10%iger Kalilauge entsteht das Anhydrid $C_{11}H_{17}ON$.

$C_8H_{14}<\overset{C(OH)\cdot CH_3}{\underset{C:N}{|}}$ OH

γ-Oxim $C_{11}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus gewöhnlichem α-Isonitrosocampher s. o. Entsteht frei von den Stereoisomeren durch Einw. von CH_3MgI auf beständigen α-Isonitrosocampher (Bd. VII, S. 583) in Äther. Aus der β-Form durch Erhitzen auf dem Wasserbad, aus der α-Form schon beim Stehen der Lösung in Chloroform. — Nadeln (aus Ligroin). F: 187°. 1 g löst sich in ca. 600 ccm siedendem Ligroin (Kp: 60—80°); unlöslich in kaltem Ligroin. $[\alpha]_D$: +45,0° (0,3240 g in 25 ccm Chloroform). — Verändert sich nicht bei 100°. Beim Erwärmen mit 10%iger Schwefelsäure oder beim Kochen mit 10%iger Kalilauge entsteht das Anhydrid $C_{11}H_{17}ON$.

$C_8H_{14}<\overset{C(OH)\cdot CH_3}{\underset{C:N}{|}}$ OH

6. ***Oxy-oxo-Verbindung*** $C_{11}H_{18}O_2$ ***aus Carbofenchonon.*** *B.* Aus Carbofenchonon $C_{11}H_{16}O_2$ (Bd. VII, S. 595) in Eisessiglösung durch Reduktion mit Zinkstaub (WALLACH, v. WESTPHALEN, *A.* **315**, 277). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 89°.

9. 1.7.7-Trimethyl-3-[äthylol-(3¹)]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[Äthylol-(3¹)]-camphanon-(2), Methyl-[campheryl-(3)]-carbinol, 3-[α-Oxy-äthyl]-campher $C_{12}H_{20}O_2$,

s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Acetaldehyd auf das Reaktionsprodukt aus α-Bromcampher und Magnesium in gekühltem Äther in geringer Menge, neben anderen Produkten (MALMGREN, *B.* **36**, 2627). — Gelbliches Öl. $Kp_{758,3}$: 223—226°.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C—CH——CH\cdot CH(CH_3)\cdot OH \end{array}$$

10. 1.7.7-Trimethyl-3-[metho-äthylol-(3¹)]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[Metho-äthylol-(3¹)]-camphanon-(2), Dimethyl-[campheryl-(3)]-carbinol, 3-[α-Oxy-isopropyl]-campher $C_{13}H_{22}O_2$,

s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Aceton auf das Reaktionsprodukt aus α-Brom-campher und Magnesium in gekühltem Äther, neben anderen Produkten (MALMGREN, *B.* **35**, 3911; **36**, 2630). — Prismenaggregate (aus Ligroin). F: 88°. Siedet bei 210—215° (fast ohne Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in Ligroin. — Geht durch Kochen mit 20%iger Schwefelsäure oder Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 100° in 3-Isopropylidencampher (Bd. VII, S. 171) über.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C—CH——CH\cdot C(CH_3)_2\cdot OH \end{array}$$

11. 1.7.7-Trimethyl-3-[3¹-metho-butylol-(3¹)]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[3¹-Metho-butylol-(3¹)]-camphanon-(2), Methyl-propyl-[campheryl-(3)]-carbinol, 3-[α-Oxy-α-methyl-butyl]-campher

$C_{15}H_{26}O_2$, s. nebenst. Formel. *B.* Durch Einw. von Methyl-

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C—CH——CH\cdot C(CH_3)(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)\cdot OH \end{array}$$

propylketon auf das Reaktionsprodukt aus α-Brom-campher und Magnesium in gekühltem Äther (MALMGREN, *B.* **36**, 2631). — Öl. Geht beim Destillieren in 3-[Methyl-propyl-methylen]-campher (Bd. VII, S. 172) über.

12. Oxy-oxo-Verbindung $C_{20}H_{36}O_2$ aus Dicampholyl $C_{20}H_{36}O_2 = C_{10}H_{17}O \cdot C_{10}H_{18}(OH)$. *B.* Beim Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von Dicampholyl (Bd. VII, S. 599) in feuchtem Äther (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 334). — Prismatische Täfelchen (aus Alkohol). F: 50°. Sehr leicht löslich in Alkohol Äther und Benzol. — Wird von CrO_3 zu Dicampholyl oxydiert.

Acetat $C_{22}H_{38}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{20}H_{35}O$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 54° (GUERBET, *A. ch.* [7] **4**, 335).

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$.

Nomenklatur der Chinole s. S. 2. Zur Geschichte der Chinole s.: ZINCKE, *B.* **34**, 253; AUWERS, *B.* **35**, 443; BAMBERGER, *B.* **35**, 1429.

1. Cyclopentadien-(1.3)-ol-(2)-on-(5) $C_5H_4O_2 = \begin{matrix} HO \cdot C \cdot CH \\ HC \cdot CO \end{matrix} > CH$. Halogenderivate dieser Verbindung sind als Derivate des desmotropen Cyclopenten-(1)-dions-(3.5) in Bd. VII auf S. 570—572 eingeordnet.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_6O_2$.

1. ***Cyclohexadien-(1.3)-ol-(6)-on-(5), o-Chinol*** $C_6H_6O_2 = HC \begin{matrix} \lessdot CH \cdot CO \gtrdot \\ \lessdot CH : CH \gtrdot \end{matrix} C \begin{matrix} \lessdot H \\ \lessdot OH \end{matrix}$.

Bezifferung in den von o-Chinol abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

$$O = C_1 \text{(Ring 1–6)}, \; C_2 \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$$

2. ***Cyclohexadien-(1.4)-ol-(6)-on-(3), p-Chinol,*** gewöhnlich ***Chinol*** schlechthin genannt $C_6H_6O_2 = OC \begin{matrix} \lessdot CH : CH \gtrdot \\ \lessdot CH : CH \gtrdot \end{matrix} C \begin{matrix} \lessdot H \\ \lessdot OH \end{matrix}$.

Bezifferung in den von Chinol abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel (vgl. BAMBERGER, *B.* **33**, 3624 Anm. 2).

$$O : C_1 \text{(Ring 1–6)}, \; C_4 \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$$

Verbindung $C_7H_6O_7N_3K = KO \cdot ON : C \begin{matrix} \lessdot CH : C(NO_2) \gtrdot \\ \lessdot CH : C(NO_2) \gtrdot \end{matrix} C \begin{matrix} \lessdot H \\ \lessdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$ oder $O_2N \cdot C \begin{matrix} \lessdot CH \cdot C(:NO \cdot OK) \gtrdot \\ \lessdot CH = C(NO_2) \gtrdot \end{matrix} C \begin{matrix} \lessdot H \\ \lessdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$ („Dinitromethoxychinolnitrosaures Kalium") s. Verbindung von 1.3.5-Trinitro-benzol mit Kaliummethylat, Bd. V, S. 272.

3. ***1-Methyl-cyclopentadien-(1.3)-ol-(3)-on-(5)*** bezw. ***1-Methyl-cyclopentadien-(1.4)-ol-(5)-on-(3)*** $C_6H_6O_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C —— CO \\ HC \cdot C(OH) \end{matrix} > CH$ bezw. $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot C(OH) \\ HC —— CO \end{matrix} > CH$.

2.4-Dichlor-1-methyl-cyclopentadien-(1.3)-ol-(3)-on-(5) bezw. 2.4-Dichlor-1-methyl-cyclopentadien-(1.4)-ol-(5)-on-(3) $C_6H_4O_2Cl_2 = \begin{matrix} CH_3 \cdot C —— CO \\ ClC \cdot C(OH) \end{matrix} > CCl$ bezw. $\begin{matrix} CH_3 \cdot C \cdot C(OH) \\ ClC —— CO \end{matrix} > CCl$ ist desmotrop mit 2.4-Dichlor-1-methyl-cyclopenten-(1)-dion-(3.5), Bd. VII, S. 575.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_8O_2$.

1. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(6)-on-(3), 3-Methyl-chinol*** $C_7H_8O_2 = OC \begin{matrix} \lessdot CH = CH \gtrdot \\ \lessdot CH : C(CH_3) \gtrdot \end{matrix} C \begin{matrix} \lessdot H \\ \lessdot OH \end{matrix}$.

Tetrabrom-methylchinitrol aus 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol $C_7H_3O_3NBr_4 = OC \begin{matrix} \lessdot CBr = CBr \gtrdot \\ \lessdot CBr : C(CH_3) \gtrdot \end{matrix} C \begin{matrix} \lessdot Br \\ \lessdot NO_2 \end{matrix}$ [NO_2 ist $-O \cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 384.

2. ***1-Methylol-cyclohexadien-(1.5)-on-(4)*** $C_7H_8O_2 = OC<{CH:CH \atop CH_2 \cdot CH}>C \cdot CH_2 \cdot OH$.

Methyläther des 2.3.3.5.6-Pentachlor-1-methylol-cyclohexadien-(1.5)-ons-(4) $C_8H_5O_2Cl_5 = OC<{CCl:CCl \atop CCl_2 \cdot CCl}>C \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man suspendiert Methyl-[2.3.5.6-tetrachlor-4-oxy-benzyl]-äther (Bd. VI, S. 898) in Eisessig und leitet Chlor bis zur Sättigung ein (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 191). — Krystalle (aus Ligroin). F: 70—72°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Alkali. — Macht in Eisessiglösung aus KI Jod frei. Wird durch Reduktionsmittel in den Methyl-[2.3.5.6-tetrachlor-4-oxy-benzyl]-äther zurückgeführt.

3. ***1-Methyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(1)-on-(6), 2-Methyl-o-chinol*** $C_7H_8O_2 = HC<{CH \cdot CO \atop CH:CH}>C<{CH_3 \atop OH}$.

2.3.4.5-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(1)-on-(6), 3.4.5.6-Tetrabrom-2-methyl-o-chinol $C_7H_4O_2Br_4 = BrC<{CBr \cdot CO \atop CBr:CBr}>C<{CH_3 \atop OH}$. *B.* Beim Kochen von Tetrabrom-methylchinitrol aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol (Bd. VI, S. 363) mit Benzin (ZINCKE, KLOSTERMANN, *B.* **40**, 682). Aus Salpetersäure-Tetrabrom-methylchinitrol (Bd. VI, S. 363) beim Kochen mit Benzol (Z., K.). — Gelbe, an der Luft verwitternde Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 135—136°. Leicht löslich in Äther, Benzol, löslich in Alkohol, Eisessig. In Alkali unter Zersetzung löslich. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol. Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und etwas Schwefelsäure 3.5.6-Tribromtoluchinon $BrC<{CBr \cdot CO \atop CO \cdot CBr}>C \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 652). Liefert beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° ein Acetat (gelbe Blättchen, F: 110°). Gibt in Eisessiglösung mit Anilin in der Kälte 3.5.6-Tribrom-4-anilino-2-methyl-o-chinol $O:C_6Br_3(CH_3)(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $O:C_6HBr_3(CH_3)(OH):N \cdot C_6H_5$ (*Syst. No. 1604*).

Tetrabrom-methylchinitrol aus 3.4.5.6-Tetrabrom-o-kresol $C_7H_3O_3NBr_4 = BrC<{CBr \cdot CO \atop CBr:CBr}>C<{CH_3 \atop NO_2}$ [NO_2 ist $-O \cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 363.

4. ***1-Methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 4-Methyl-chinol, Toluchinol*** $C_7H_8O_2 = OC<{CH:CH \atop CH:CH}>C<{CH_3 \atop OH}$. *B.* In geringer Menge durch Oxydation von p-Kresol mit durch Magnesiumcarbonat neutral gehaltener Sulfomonopersäure bei 100° (BAMBERGER, *B.* **36**, 2030). Aus p-Tolylhydroxylamin und kalter verd. Schwefelsäure (B., *B.* **33**, 3615 Anm.; **36**, 2031). — Krystalle (aus Ligroin). F: 74—75° (B., *B.* **36**, 2031). — Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht Benzol-azo-p-toluol $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 2096); mit Semicarbazid entsteht p-Toluol-azoformamid $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 2096) (B., *B.* **35**, 1426).

3.5-Dichlor-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.6-Dichlor-4-methyl-chinol, Dichlortoluchinol $C_7H_6O_2Cl_2 = OC<{CCl:CH \atop CCl:CH}>C<{CH_3 \atop OH}$. *B.* Beim Stehenlassen von Dichlor-methylchinitrol aus 2.6-Dichlor-p-kresol (Bd. VI, S. 403) mit Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 298). Man führt 2.6-Dichlor-p-kresol in 10%iger Eisessiglösung durch Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,5) in das Dichlor-methylchinitrol über und läßt die Mischung stehen (Z., SCH., E.). — Farblose Nadeln (aus heißem Benzol + Benzin), Tafeln (aus Benzol). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, schwer in Benzin; löslich in kaustischem, unlöslich in kohlensaurem Alkali. — Zersetzt sich bald in alkal. Lösung unter Braunfärbung. Wird durch $SnCl_2$ zu 2.6-Dichlor-p-kresol reduziert.

Acetat $C_9H_8O_3Cl_2 = O:C_6H_2Cl_2(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dichlor-4-methyl-chinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., SCH., E., *A.* **328**, 299). — Spießige Krystalle (aus Benzin). F: 82—84°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin.

Dichlor-methylchinitrol aus 2.6-Dichlor-p-kresol $C_7H_5O_3NCl_2 = OC<{CCl:CH \atop CCl:CH}>C<{CH_3 \atop NO_2}$ [NO_2 ist $-O \cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 403.

2.3.5-Trichlor-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.3.6-Trichlor-4-methyl-chinol, Trichlortoluchinol $C_7H_5O_2Cl_3 = OC<{CCl:CCl \atop CCl:CH}>C<{CH_3 \atop OH}$. *B.* Beim Stehenlassen von Trichlor-methylchinitrol aus 2.3.6-Trichlor-p-kresol (Bd. VI, S. 404) mit Eisessig

bei gewöhnlicher Temperatur (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A*. **328**, 299). Man führt 2.3.6-Trichlor-p-kresol in 10%iger Eisessiglösung durch Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,5) in das Chinitrol über und läßt die Mischung stehen (Z., SCH., E.). — Farblose Tafeln (aus verd. Methylalkohol), Prismen (aus Benzol + Benzin). F: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Benzin; löslich in kaustischem (Zers.), unlöslich in kohlensaurem Alkali. — Wird durch $SnCl_2$ zu 2.3.6-Trichlor-p-kresol reduziert.

Acetat $C_9H_7O_3Cl_3 = O:C_6HCl_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trichlor-4-methylchinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., SCH., E., *A*. **328**, 300). — Farblose Nadeln (aus Benzin). F: 85—86°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin; unlöslich in Alkali.

Trichlor-methylchinitrol aus 2.3.6-Trichlor-p-kresol $C_7H_4O_3NCl_3$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CCl}{CCl:CH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NO_2}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 404.

2.3.5.6-Tetrachlor-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-chinol, eso-Tetrachlor-toluchinol $C_7H_4O_2Cl_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CCl}{CCl:CCl}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$. *B.* Man übergießt Tetrachlor-methylchinitrol aus 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol (Bd. VI, S. 405) mit 10 Tln. Eisessig und läßt unter häufigem Umschütteln (eventuell gelindem Erwärmen) so lange stehen, bis Lösung erfolgt ist (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A*. **328**, 300). Man erhitzt 1 Tl. rohes 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol unter Umschütteln mit 15—20 Tln. roher Salpetersäure (D: 1,33—1,35) (Z., *B*. **28**, 3122; Z., SCH., E.). — Tafeln (aus Eisessig). F: 166° (Z., SCH., E.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Benzin; unlöslich in kohlensaurem Alkali (Z., SCH., E.). — Wird durch $SnCl_2$ zu 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol reduziert (Z.; Z., SCH., E.). Löst sich unter Zersetzung in kaustischem Alkali (Z., SCH., E.). Bei längerer Einw. von wäßr. Alkali entsteht 3.5.6-Trichlor-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.2)-on-(4) (Syst. No. 769) (Z., SCH., E.). Liefert beim Erhitzen mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100° 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Oktachlor-4.4'-dioxy-diphenylmethan (Bd. VI, S. 996) (Z., HUNKE, *A*. **349**, 97; vgl. Z., SCH., E.). Bei der Einw. von Anilin in Benzol entsteht das 2.5.6-Trichlor-3-anilino-4-methyl-chinol $O:C_6Cl_3(CH_3)(OH)NH\cdot C_6H_5$ bezw. $O:C_6HCl_3(CH_3)(OH):N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1604).

Acetat $C_9H_6O_3Cl_4 = O:C_6Cl_4(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methylchinol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., SCH., E., *A*. **328**, 302). — Nadeln oder Blättchen (aus Benzin). F: 135°. — $SnCl_2$ in Essigsäure reduziert zu 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol.

Tetrachlor-methylchinitrol aus 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol $C_7H_3O_3NCl_4$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CCl}{CCl:CCl}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NO_2}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 405.

2.3.5.6.1¹-Pentachlor-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.3.5.6-Tetrachlor-4-chlormethyl-chinol, Pentachlortoluchinol $C_7H_3O_2Cl_5 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CCl}{CCl:CCl}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Cl}{OH}$. *B.* Aus 2.3.5.6.4¹-Pentachlor-p-kresol (Bd. VI, S. 405) beim Erhitzen mit 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) zum Sieden (ZINCKE, BÖTTCHER, *A*. **349**, 102). — Farblose Nadeln. F: 137° bis 138°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol, ziemlich schwer in Benzin, leicht in Alkali.

Acetat $C_9H_5O_3Cl_5 = O:C_6Cl_4(CH_2Cl)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6.4¹-Pentachlor-4-methyl-chinol mit Acetylchlorid (Z., B., *A*. **349**, 103). — Farblose Nadeln (aus Benzin). F: 128°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

2.3.5.6-Tetrachlor-1¹-brom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.3.5.6-Tetrachlor-4-brommethyl-chinol, eso-Tetrachlor-exo-brom-toluchinol $C_7H_3O_2Cl_4Br = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CCl}{CCl:CCl}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Br}{OH}$. *B.* Durch Erhitzen von 2.3.5.6-Tetrachlor-4¹-brom-p-kresol (Bd. VI, S. 406) mit Salpetersäure (D: 1,4), neben Chloranil (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A*. **320**, 194). — Farblose Nadeln (aus Chloroform + Benzin). Schmilzt bei 163° bis 164° (ohne Zers.). Löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. — Wird durch Reduktionsmittel in 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol übergeführt. Liefert bei der Einw. von Natriumcarbonat in wäßr.-alkoh. Lösung die Verbindung $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CCl}{CCl:CCl}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{CH_2}$ (Syst. No. 2462). Gibt mit Essigsäureanhydrid, besser mit Acetylchlorid ein Acetat (S. 19).

Acetat $C_9H_5O_3Cl_4Br = O:C_6Cl_4(CH_2Br)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-brommethyl-chinol und Acetylchlorid (Z., W., *A.* **320**, 196). — Farblose Blättchen (aus verd. Essigsäure). F: 143—144°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol. — Liefert bei der Reduktion 2.3.5.6-Tetrachlor-p-kresol.

3.5-Dibrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.6-Dibrom-4-methyl-chinol, Dibromtoluchinol $C_7H_6O_2Br_2 = OC{<}^{CBr:CH}_{CBr:CH}{>}C{<}^{CH_3}_{OH}$. *B.* Beim Liegen oder rascher beim Erwärmen des Dibrom-methylchinitrols aus 2.6-Dibrom-p-kresol (Bd. VI, S. 407) an der Luft (AUWERS, *B.* **35**, 459) oder beim Behandeln desselben mit 10 Tln. Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (ZINCKE, BUFF, *A.* **341**, 349; vgl. AU.). Beim raschen Einleiten nitroser Dämpfe [aus Salpetersäure (D: 1,3) und arseniger Säure] in eine Lösung von 5 Tln. 2.6-Dibrom-p-kresol in 15 Tln. Eisessig unter Kühlung (AU.). Man löst 2.6-Dibrom-p-kresol in 20 Tln. Eisessig, setzt 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,5) zu und läßt 24—30 Stdn. stehen (Z., B.). — Diamantglänzende Prismen und Tafeln (aus Benzol) (AU.); Nadeln (aus Benzol + Benzin) (Z., B.). F: 134,5° (AU.), 134—135° (Z., B.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol (AU.). Ziemlich leicht löslich in verd. Natronlauge unter Verlust eines Atomes Brom (AU.). — Durch Reduktion mit Zinkstaub entsteht 2.6-Dibrom-p-kresol (Z., B.). HBr sowie PBr_5 erzeugen 2.3.6-Tribrom-p-kresol (AU.). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf die alkoh. Lösung entsteht 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan (Bd. VI, S. 996) (Z., B.).

Acetat $C_9H_8O_3Br_2 = O:C_6H_2Br_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von 2.6-Dibrom-4-methyl-chinol mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, *B.* **35**, 463). — Rhombenförmige Krystalle. F: 116—117°.

Dibrom-methylchinitrol aus 2.6-Dibrom-p-kresol $C_7H_5O_3NBr_2 = OC{<}^{CBr:CH}_{CBr:CH}{>}C{<}^{CH_3}_{NO_2}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 407.

3(?)-Chlor-2.5(?)-dibrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 6(?)-Chlor-2.5(?)-dibrom-4-methyl-chinol, Chlordibromtoluchinol $C_7H_5O_2ClBr_2 = OC{<}^{CCl:CBr}_{CBr:CH}{>}C{<}^{CH_3}_{OH}$ (?). *B.* Aus 2.3.6-Tribrom-4-methyl-chinol und alkoh. Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 100° (ZINCKE, BUFF, *A.* **341**, 347). — Farblose Prismen. F: 134° bis 135°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, weniger in Benzin. Unlöslich in Sodalösung, leicht löslich in Alkali. — Liefert durch Reduktion mit $SnCl_2$ 6(?)-Chlor-2.5(?)-dibrom-p-kresol (Bd. VI, S. 407).

Acetat $C_9H_7O_3ClBr_2 = O:C_6HClBr_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6(?)-Chlor-2.5(?)-dibrom-4-methyl-chinol und Essigsäureanhydrid (Z., B., *A.* **341**, 347). — Nadeln. F: 117°.

3.6-Dichlor-2.5-dibrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-methyl-chinol, Dichlordibromtoluchinol $C_7H_4O_2Cl_2Br_2 = OC{<}^{CCl:CBr}_{CBr:CCl}{>}C{<}^{CH_3}_{OH}$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.5.6-Tetrabrom-4-methyl-chinol mit alkoh. Salzsäure in geschlossenem Rohr auf 100° (Z., B., *A.* **341**, 337). Bei der Behandlung des Dichlordibrom-methylchinitrols aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-p-kresol (Bd. VI, S. 407) mit Eisessig oder mit alkoh. Salzsäure (Z., B., *A.* **341**, 343, 344). — Tafeln oder Prismen (aus 50%igem Alkohol oder Benzol). F: 172°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, ziemlich schwer in Benzol und Chloroform. Unlöslich in Soda, leicht löslich in Alkali. — $SnCl_2$ in Eisessig reduziert zu 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-p-kresol. Beim Stehen mit 10%iger Natronlauge erhält man 3.6-Dichlor-5-brom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.2)-on-(4) (Syst. No. 769). Durch Äthylmagnesiumjodid in Äther entsteht 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-1-methyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) (Bd. VI, S. 758). Mit Anilin in Eisessig erhält man 6-Chlor-2.5-dibrom-3-anilino-4-methyl-chinol $O:C_6ClBr_2(CH_3)(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $O:C_6HClBr_2(CH_3)(OH):N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1604).

Acetat $C_9H_6O_3Cl_2Br_2 = O:C_6Cl_2Br_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-methyl-chinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., B., *A.* **341**, 338). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 147°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Dichlor-dibrom-methylchinitrol aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-p-kresol $C_7H_3O_3NCl_2Br_2 = OC{<}^{CCl:CBr}_{CBr:CCl}{>}C{<}^{CH_3}_{NO_2}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 407.

2.3.5-Tribrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.3.6-Tribrom-4-methyl-chinol, Tribromtoluchinol $C_7H_5O_2Br_3 = OC{<}^{CBr:CBr}_{CBr:CH}{>}C{<}^{CH_3}_{OH}$. *B.* Man läßt 1 Tl. 2.3.6-Tribrom-p-kresol in 5 Tln. Eisessig mit 1 Tl. konz. Salpetersäure (D: 1,5) stehen, bis

die Lösung goldgelb geworden ist (ZINCKE, *B.* **34**, 256; *J. pr.* [2] **61**, 566; Z., BUFF, *A.* **341**, 345). — Farblose Tafeln (aus Benzol + Benzin). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol. Löslich in Alkali (unter Gelbfärbung und Zers.), unlöslich in Soda. — Liefert durch Reduktion 2.3.6-Tribrom-p-kresol. Gibt bei gelindem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan (Bd. VI, S. 997). Durch alkoh. Salzsäure erfolgt im geschlossenen Rohr bei 100° Bildung von 6(?)-Chlor-2.5(?)-dibrom-4-methyl-chinol.

Acetat $C_9H_7O_3Br_3 = O:C_6HBr_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Tribrom-4-methylchinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., B., *A.* **341**, 345). — Farblose Tafeln (aus verd. Eisessig). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. F: 127—128°.

Tribrom-methylchinitrol aus 2.3.6-Tribrom-p-kresol $C_7H_4O_3NBr_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CBr:CH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NO_2}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 408.

2.3.5.6-Tetrabrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.3.5.6-Tetrabrom-4-methyl-chinol, eso-Tetrabrom-toluchinol $C_7H_4O_2Br_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CBr:CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol mit 12—20 Tln. roher Salpetersäure (D: 1,33—1,35) (ZINCKE, *B.* **34**, 255; Z., BUFF, *A.* **341**, 330). Beim Stehen des Tetrabrom-methylchinitrols aus 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol (Bd. VI, S. 409) mit 10—15 Tln. Eisessig (Z., B.). — Tafeln (aus verd. Eisessig). F: 205° (Z.; Z., B.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, ziemlich leicht in Äther, schwer in Benzol (Z., B.). Löslich in Alkali, unlöslich in Soda (Z.; Z., B.). — $SnCl_2$ reduziert zu 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol (Z., B.). Beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° erhält man 2.3.5.6.4¹-Pentabrom-p-kresol (Bd. VI, S. 410) (Z., B.). Bei der Einw. von 10%iger Natronlauge in Gegenwart von etwas Alkohol wird 3.5.6-Tribrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.2)-on-(4) (Syst. No. 769) gebildet (Z., B.). Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (Z., B., *A.* **341**, 337) entsteht 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-methyl-chinol (Z., B.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade erhält man 2.3.5.6.2'.3'.5'.6'-Oktabrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan (Bd. VI, S. 997) und Formaldehyd (Z., B.). 2.3.5.6-Tetrabrom-4-methyl-chinol läßt sich mit Äthylmagnesiumjodid in Äther in 2.3.5.6-Tetrabrom-1-methyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) (Bd. VI, S. 758) überführen (Z., B.). Liefert in Eisessiglösung mit Anilin 2.5.6-Tribrom-3-anilino-4-methyl-chinol $O:C_6Br_3(CH_3)(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $O:C_6HBr_3(CH_3)(OH):N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1604) (Z., B.).

Acetat $C_9H_6O_3Br_4 = O:C_6Br_4(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-methylchinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, *B.* **34**, 256; Z., BUFF, *A.* **341**, 331). — Weiße Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 175—176°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol. — Zinnchlorür reduziert zu 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol.

Tetrabrom-methylchinitrol aus 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol $C_7H_3O_3NBr_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CBr:CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NO_2}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 409.

1¹-Chlor-2.3.5.6-tetrabrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.3.5.6-Tetrabrom-4-chlormethyl-chinol, exo-Chlor-eso-tetrabrom-toluchinol $C_7H_3O_2ClBr_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CBr:CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Cl}{OH}$. *B.* Beim Erhitzen von 4¹-Chlor-2.3.5.6-tetrabrom-p-kresol (Bd. VI, S. 410) mit 10 Tln. Salpetersäure (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 130). — Gelbliche Nadeln (aus Benzin + Benzol). F: 175—176°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Geht durch Reduktion in 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol über. Durch Einw. von wäßr. Alkali oder Behandlung der alkoh. Lösung mit Soda entsteht die Verbindung $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CBr:CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{O}$ (Syst. No. 2462). Mit Anilin erhält man das Anilid $O:C_6Br_3(CH_2Cl)(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ bezw. $O:C_6HBr_3(CH_2Cl)(OH):N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1604).

Acetat $C_9H_5O_3ClBr_4 = O:C_6Br_4(CH_2Cl)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-chlormethyl-chinol und Acetylchlorid (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 130). — Nadeln (aus Benzin). F: 154—155°. Leicht löslich in Benzol.

2.3.5.6.1¹-Pentabrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.3.5.6-Tetrabrom-4-brommethyl-chinol, Pentabromtoluchinol $C_7H_3O_2Br_5 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CBr}{CBr:CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Br}{OH}$. *B.* 2.3.5.6.4¹-Pentabrom-p-kresol (Bd. VI, S. 410) wird mit Salpetersäure (D: 1,4) so lange gekocht, als noch Stickoxyde entweichen (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* **320**, 218). — Säulenförmige Krystalle (aus Benzol); kleine rhomboederartige Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 195°; löslich in Benzol und Chloroform, leichter löslich in

Äther, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin (Z., W.). — Wird durch Reduktionsmittel (Zn + Salzsäure in Äther) in 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol übergeführt (Z., W.). Liefert bei der Einw. von Alkali oder Behandlung mit Sodalösung in Gegenwart von Alkohol die Verbindung $OC<{CBr:CBr \atop CBr:CBr}>C<{CH_2 \atop O}$ (Syst. No. 2462) (Z., W.). Bei der Einw. von Anilin in der Kälte erhält man eine Verbindung $C_{13}H_8O_2NBr_3$ (s. bei Anilin, Syst. No. 1598) (Z., Böttcher, *A.* **343**, 119).

Acetat $C_9H_5O_3Br_5 = O:C_6Br_4(CH_2Br)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-brommethyl-chinol und Acetylchlorid oder Acetylbromid (Zincke, Wiederhold, *A.* **320**, 219). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 175—176°. Leicht löslich in Aceton, Eisessig und Alkohol. — Durch Reduktionsmittel entsteht 2.3.5.6-Tetrabrom-p-kresol.

Verbindung $C_8H_8O_7N_3K = KO\cdot ON:C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. Vielleicht besitzt das Trinitrotoluol-kaliummethylat, Bd. V, S. 349, diese Konstitution.

5. ***1-Methylol-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)*** $C_7H_8O_2 = OC<{CH:CH \atop CH:CH}>C<{CH_2\cdot OH \atop H}$.

Tetrachlor-oxymethyl-chinitrol aus **2.3.5.6-Tetrachlor-4-oxy-benzylalkohol** $C_7H_3O_4NCl_4 = OC<{CCl:CCl \atop CCl:CCl}>C<{CH_2\cdot OH \atop NO_2}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 898.

6. ***1-Methylal-cyclohexadien-(x.x)-ol-(3), m-Oxy-dihydrobenzaldehyd*** $C_7H_8O_2 = HO\cdot C_6H_6\cdot CHO$.

x.x.x.x-Tetrabrom-1-methylal-cyclohexadien-(x.x)-ol-(3), Tetrabrom-m-oxy-dihydrobenzaldehyd $C_7H_4O_2Br_4 = HO\cdot C_6H_2Br_4\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von 3 Mol.-Gew. Brom auf die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Oxy-benzyldehyd (Höchster Farbw., D. R. P. 68583; *Frdl.* **3**, 66). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. — Zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwicklung von HBr. In Sodalösung mit gelber Farbe löslich.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_{10}O_2$

1. ***1-Äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 4-Äthyl-chinol*** $C_8H_{10}O_2 = OC<{CH:CH \atop CH:CH}>C<{C_2H_5 \atop OH}$.

2.3.5-Tribrom-1-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.3.6-Tribrom-4-äthyl-chinol $C_8H_7O_2Br_3 = OC<{CBr:CBr \atop CBr:CH}>C<{C_2H_5 \atop OH}$. *B.* Man läßt 2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-äthyl-benzol, in 10 Tln. Eisessig gelöst, mit 2 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) 24 Stdn. stehen (Zincke, *B.* **34**, 256; Z., Reinbach, *A.* **341**, 359). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig. Löslich in Alkali, unlöslich in Soda. — Liefert bei der Reduktion 2.3.5-Tribrom-4-oxy-1-äthyl-benzol.

2.3.5.6-Tetrabrom-1-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.3.5.6-Tetrabrom-4-äthyl-chinol $C_8H_6O_2Br_4 = OC<{CBr:CBr \atop CBr:CBr}>C<{C_2H_5 \atop OH}$. *B.* Beim Kochen von 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol mit 15—20 Tln. roher Salpetersäure (D: 1,33—1,35) (Zincke, *B.* **34**, 255; Z., Reinbach, *A.* **341**, 360). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 139—140° (Z., R.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig (Z., R.). Unlöslich in Soda (Z., R.). Löst sich in heißer verd. Natronlauge unter Bildung eines in kaltem Wasser schwer löslichen Natriumsalzes (Z.; Z., R.). — Durch Behandlung mit Zink und Salzsäure in Äther oder durch Erhitzen mit Bromwasserstoff in Eisessig im geschlossenen Rohr entsteht 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-1-äthyl-benzol (Z., R.). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht 3.5.6-Tribrom-2-äthyl-benzochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 655) (Z.; Z., R.). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid bezw. Äthylmagnesiumjodid in Äther erhält man 2.3.5.6-Tetrabrom-1-methyl-4-äthyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) bezw. 2.3.5.6-Tetrabrom-1.4-diäthyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.4) (Bd. VI, S. 758) (Z., Buff, *A.* **341**, 351).

Acetat $C_{10}H_8O_3Br_4 = O:C_6Br_4(C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-äthyl-chinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Zincke, *B.* **34**, 255; Z., Reinbach, *A.* **341**, 361). — Krystalle (aus verd. Eisessig). F: 124°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

2. ***1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 3.4-Dimethyl-chinol, o-Xylochinol*** $C_8H_{10}O_2 = OC<{CH:C(CH_3) \atop CH=CH}>C<{CH_3 \atop OH}$. *B.* In geringer Menge durch Einw.

von Methylmagnesiumjodid auf Toluchinon und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BAMBERGER, BLANGEY, *B.* **36**, 1626). — Liefert bei der Einw. von p-Nitro-phenylhydrazin 4'-Nitro-3.4-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2098).

3.5.6-Tribrom-1.2-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.5.6-Tribrom-3.4-dimethyl-chinol, eso-Tribrom-o-xylochinol $C_8H_7O_2Br_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(CH_3)}{CBr\!=\!\!=\!CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$. *B.* Beim Kochen von Tribrom-dimethylchinitrol aus 2.5.6-Tribrom-asymm.-o-xylenol (Bd. VI, S. 482) mit Eisessig (AUWERS, RAPP, *A.* **302**, 163). — Prismen (aus Essigsäure). F: 178° bis 180° (A., R.). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin (A., R.). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Digerieren mit Acetylchlorid entsteht das Acetat des 2.5.6-Tribrom-3.4-dimethyl-chinols (s. u.), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 3.5.6-Tribrom-4.2'-diacetoxy-1.2-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 910) (A., BROICHER, *B.* **32**, 3477).

Acetat $C_{10}H_9O_3Br_3 = O:C_6Br_3(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5.6-Tribrom-3.4-dimethylchinol bei 10-stdg. Kochen mit Acetanhydrid oder beim Digerieren mit Acetylchlorid (AUWERS, BROICHER, *B.* **32**, 3477). — Prismen (aus Benzol + Ligroin), die bei Belichtung in ein Haufwerk kleinerer Krystalle zerfallen. F: 116—117°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther. Riecht eigentümlich, entfernt an Moschus erinnernd.

Tribrom-dimethylchinitrol aus 3.5.6-Tribrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol $C_8H_6O_3NBr_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(CH_3)}{CBr\!=\!\!=\!CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NO_2}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 482.

3.5.6.1¹.2¹-Pentabrom-1.2-dimethyl-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4), 2.5.6-Tribrom-3.4-bis-brommethyl-chinol, Pentabrom-o-xylochinol $C_8H_5O_2Br_5 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(CH_2Br)}{CBr\!=\!\!=\!CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Br}{OH}$. *B.* Man erhitzt 1 g 2.5.6.3¹.4¹-Pentabrom-asymm.-o-xylenol (Bd. VI, S. 483) mit 3 ccm konz. Salpetersäure, bis die Entwicklung von Stickoxyden nur noch gering ist, oder digeriert es mit verd. Salpetersäure (1 : 10) einige Zeit auf dem Wasserbade (AUWERS, BROICHER, *B.* **32**, 3484). — Prismen (aus Eisessig). F: 188—190°. Mäßig löslich in warmem Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol. — Liefert bei der Einw. von alkoh. Alkali keine einheitliche Verbindung. Beim Kochen mit Acetanhydrid allein entsteht 3.5.6.2¹-Tetrabrom-4.1¹-diacetoxy-1.2-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 910), bei Zusatz von Natriumacetat dagegen 3.5.6-Tribrom-4.1¹.2¹-triacetoxy-1.2-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 1115).

Acetat $C_{10}H_7O_3Br_5 = O:C_6Br_3(CH_2Br)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.5.6-Tribrom-3.4-bis-brommethyl-chinol durch Digestion mit Acetylchlorid (A., B., *B.* **32**, 3485). — Prismen (aus Eisessig). F: 145—146°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin.

3. ***1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(3)-on-(6), 2.4-Dimethyl-chinol, m-Xylochinol*** $C_8H_{10}O_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{CH\!=\!\!=\!CH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$. *B.* In geringer Menge durch Oxydation von asymm. m-Xylenol mit durch $MgCO_3$ neutral gehaltener Sulfomonopersäure (BAMBERGER, *B.* **35**, 1426; **36**, 2032). Durch Kochen von 2.4-Dimethyl-chinol-imid mit Wasser (BA., *B.* **35**, 3890). Man trägt 35 g 2.4-Dimethyl-phenylhydroxylamin (Syst. No. 1935) in eine auf 15° abgekühlte Mischung von 17,5 g konz. Schwefelsäure und 350 g Wasser ein und läßt diese Mischung in einer CO_2-Atmosphäre 8—10 Tage bei 22—25° stehen (BA., BRADY, *B.* **33**, 3648; vgl. BA., FREI, *B.* **40**, 1937 Anm. 1). — Prismen (aus Ligroin). Rhombisch (GRUBENMANN, *B.* **33**, 3651). F: 73—73,5° (korr.) (BA., BRA.). Sublimierbar (BA., F., *B.* **40**, 1937 Anm. 1). Kp_{11}: 127—128° (BA., F.). Mit Wasserdampf langsam flüchtig (BA., BRA.). Löslich in Benzol, Alkohol, Aceton und Äther, leicht löslich in kochendem Wasser und heißem Ligroin, ziemlich schwer in kaltem Wasser und kaltem Ligroin (BA., BRA.). In Ätzlaugen reichlicher als in Wasser löslich und durch Säuren daraus fällbar (BA., BRA.). — Wird durch Belichten, durch Erwärmen mit verd. Natronlauge oder verd. Schwefelsäure im Wasserbade teilweise in 2.5-Dimethyl-hydrochinon umgelagert (BA., BRA.) Entfärbt sofort sodahaltige Permanganatlösung (BA., BRA.). $FeCl_3$ erzeugt 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4) (BA., BRA.). Durch Reduktionsmittel (Zink + Salmiak, Natriumdisulfit usw.) erfolgt Bildung von asymm. m-Xylenol (BA., BRA.). 2.4-Dimethyl-chinol liefert mit konz. Salzsäure bei 100° ein Gemisch von 5-Chlor-asymm.-m-xylenol und 6-Chlor-asymm.-m-xylenol (BA., REBER, *B.* **40**, 2268). Gibt mit Hydroxylamin in Methylalkohol das Oxim des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) (Syst. No. 1938) (BA., RUDOLF, *B.* **40**, 2240). Liefert bei Einw. eines Gemisches aus 30 Vol. absol. Äthylalkohol und 1 Vol. konz. Schwefelsäure der Hauptsache nach ein Gemisch von 4.6-Dimethyl-resorcin-diäthyläther und 2.5-Dimethyl-

hydrochinon-monoäthyläther; bei Zimmertemperatur überwiegt die Bildung des ersteren. bei 100° die des letzteren (BA., *B.* **40**, 1895, 1899; BA., F., *B.* **40**, 1937). Diese Reaktion verläuft analog, wenn man statt des Äthylalkohols Methylalkohol, Propylalkohol oder n-Butylalkohol anwendet (BA., F., *B.* **40**, 1943, 1945, 1947). Läßt man 2.4-Dimethyl-chinol mit einem Gemisch von 2 Vol. absol. Alkohol und 1 Vol. konz. Schwefelsäure unter Kühlung 22 Stdn. stehen, so erhält man 2.5-Dimethyl-hydrochinon-monoäthyläther, wenig 2.5-Dimethyl-hydrochinon-diäthyläther, eine amorphe Säure $C_{11}H_{12}O_2$ (?) (s. u.), asymm. m-Xylenol, 2.5-Dimethyl-hydrochinon, 2.2'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetramethyl-diphenyl und in geringer Menge die Verbindung $C_{16}H_{16}O_4$ (s. u.) (BA., B. **40**, 1895; BA., BRUN, *B.* **40**, 1949). 2.4-Dimethyl-chinol liefert bei Behandlung mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Äthyljodid 2.4-Dimethyl-chinol-äthyläther neben 2.5-Dimethyl-hydrochinon-diäthyläther (BA., *B.* **40**, 1916). Gibt mit Semicarbazid 2.4-Dimethyl-benzolazoformamid $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot N:N \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 2098) (BA., BRA.; vgl. BA., *B.* **35**, 1424). Gibt mit Phenylhydrazin in wäßr.-alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumhydroxyd 4 Phenylhydrazino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-on-(6) (Syst. No. 2079), in äther. neutraler Lösung das Bis-phenylhydrazon des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-dions-(4.6) (Syst. No. 1996), 4-Benzolazo-1.3-dimethyl-benzol (Syst. No. 2098) und zuweilen in geringer Menge 4.6-Bis-benzolazo-1.3-dimethyl-benzol (Syst. No. 2104) (BA., REBER, *B.* **40**, 2262).

Die Lösung des 2.4-Dimethyl-chinols in Natronlauge ist in der Kälte schwach citronengelb, beim Erwärmen gelbbraun; kühlt man ab, so geht die Farbe in Braunrot, später in Violettrot über; die violettrote Lösung wird beim Ansäuern gelb, beim Versetzen mit Alkali wieder violettrot (BA., BRA.). Eine Lösung des 2.4-Dimethyl-chinols gibt nach Zusatz einiger Tropfen Salmiaklösung beim Erwärmen mit Zinkstaub deutlich den Geruch des asymm. m-Xylenols (BA., BRA.).

Hydrat des 2.4-Dimethyl-chinols $C_8H_{10}O_2 + H_2O$. *B.* Beim Krystallisieren des 2.4-Dimethyl-chinols aus heißem Wasser (BAMBERGER, BRADY, *B.* **33**, 3650). — Prismen. Rhombisch (GRUBENMANN, *B.* **33**, 3650). F: 53—54°. Leicht löslich in heißem Wasser. Geht über Schwefelsäure im Vakuum oder beim Umkrystallisieren aus heißem Ligroin in 2.4-Dimethyl-chinol über (BA., BRA.).

Säure $C_{11}H_{12}O_2$ (?). *B.* Bei der Behandlung von 2.4-Dimethyl-chinol mit einem Gemisch von 2 Vol. absol. Alkohol und 1 Vol. konz. Schwefelsäure unter Kühlung, neben anderen Produkten (BAMBERGER, BRUN, *B.* **40**, 1954). — Dunkelbraunes amorphes Pulver.

Verbindung $C_{16}H_{16}O_4$. *B.* Wurde einmal bei Behandlung von 2.4-Dimethyl-chinol mit einem Gemisch von 2 Vol. absol. Alkohol und 1 Vol. konz. Schwefelsäure unter Kühlung, in geringer Menge, neben anderen Produkten erhalten (BAMBERGER, BRUN, *B.* **40**, 1954). — Goldgelbe Nädelchen (aus siedendem Amylalkohol). F: 297—298° (unkorr.). Sublimiert beim Erhitzen unter teilweiser Zersetzung. Löslich in siedendem Xylol und Cumol; schwer löslich in siedenden Alkohol. Unlöslich in Alkali.

m-Xylochinol-methyläther $C_9H_{12}O_2 = O:C_6H_3(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-phenylhydroxylamin mit absol. Methylalkohol und etwas rauchender Schwefelsäure, neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **40**, 1930). Durch Hydrolyse von 2.4-Dimethyl-chinol-methyläther-imid (B.). — Farblose, campher- und pfefferminzartig riechende Prismen (aus Petroläther). F: 40—40,5°; für sich, sowie mit Wasserdampf leicht flüchtig (B.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Wasser (B.). Entfärbt sodahaltige Kaliumpermanganatlösung sofort (B.). Gibt mit Hydroxylamin in absol. Methylalkohol das Oxim des Methyläthers des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) (Syst. No. 1938) (B., RUDOLF, *B.* **40**, 2257). Gibt mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem p-Nitro-phenylhydrazin 4'-Nitro-2.4-dimethyl-azobenzol (B., *B.* **40**, 1932).

m-Xylochinol-äthyläther $C_{10}H_{14}O_2 = O:C_6H_3(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 2.4-Dimethyl-chinol in absol. Alkohol mit Äthyljodid und Natriumäthylat im Wasserbad, neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **40**, 1916). Durch Hydrolyse von 2.4-Dimethyl-chinol-äthyläther-imid (B., *B.* **40**, 1922). Bei 3-stdg. Erhitzen von 100 g 2.4-Dimethyl-phenylhydroxylamin mit 900 ccm Alkohol und 30 ccm konz. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (B., *B.* **40**, 1911). — Leicht bewegliches, fast farbloses, angenehm erfrischend riechendes Öl. Kp_{12}: 94—94,5°; mit Wasserdampf flüchtig; D_{17}^{17}: 0,9957; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, schwer in Wasser (B., *B.* **40**, 1912). — Gibt mit Hydroxylamin das Oxim des Äthyläthers des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6) (B., RUDOLF, *B.* **40**, 2256). Liefert durch 4-stdg. Kochen mit einem Gemisch von 30 Vol. absol. Alkohol und 1 Vol. H_2SO_4 hauptsächlich 4.6-Diäthoxy-1.3-dimethyl-benzol, neben geringen Mengen von 4-Oxy-6-äthoxy-1.3-dimethyl-benzol und 2.5-Diäthoxy-1.4-dimethylbenzol (B., *B.* **40**, 1895, 1900; B., FREI, *B.* **40**, 1956). Gibt mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid 2.4-Dimethyl-benzolazoformamid (B., *B.* **40**, 1912). Mit salzsaurem p-Nitro-phenylhydrazin erhält man 4'-Nitro-2.4-dimethyl-azobenzol (B., *B.* **40**, 1913).

m-Xylochinol-imid $C_8H_{11}ON = HN:C_6H_3(CH_3)_2\cdot OH$. *Darst.* Man läßt 48 g 2.4-Dimethyl-phenylhydroxylamin 6 Stdn. bei 0° mit einem Gemisch von 25 g konz. Schwefelsäure und 500 g Wasser stehen, filtriert alsdann vom ausgeschiedenen 2.4.2'.4'-Tetramethyl-azoxybenzol (Syst. No. 2207) ab, versetzt mit mehr Schwefelsäure und äthert zwölfmal aus; die wäßr. Flüssigkeit wird unter guter Kühlung alkalisiert und dann viermal ausgeäthert; der zweite und dritte Extrakt enthalten hauptsächlich das 2.4-Dimethyl-chinol-imid. Dasselbe wird durch Einleiten von HCl in die äther. Lösung als salzsaures Salz abgeschieden, dessen Reinigung durch fraktionierte Fällung aus alkoh. Lösung mittels Äthers erfolgt (BAMBERGER, *B.* **35**, 3890). — Amorphe Flocken. Löst sich beim Kochen mit Wasser unter NH_3-Entwicklung und Übergang in 2.4-Dimethylchinol. Die Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Chlorkalk einen weißen flockigen Niederschlag eines Chlorimids, mit Nitrit entsteht ein Nitrosamin. Salzsaures p-Nitro-phenylhydrazin erzeugt in wäßr. Lösung 4'-Nitro-2.4-dimethyl-azobenzol. — $C_8H_{11}ON + HCl$. Krystallinisches, schwach bräunliches, nur sehr wenig hygroskopisches Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

m-Xylochinol-methyläther-imid $C_9H_{13}ON = HN:C_6H_3(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man verdünnt 15 g rauchende Schwefelsäure (25% SO_3) mit konz. Schwefelsäure auf 45 ccm, vermischt mit 1400 ccm absol. Methylalkohol, trägt unter Eiskühlung 141 g 2.4-Dimethylphenylhydroxylamin ein und läßt 42 Stdn. stehen (BAMBERGER, *B.* **40**, 1928). — Schwach gelbliches, leicht bewegliches, etwas stechend und basisch riechendes Öl. Kp_{13}: 94—95°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien. — Wird durch Wasser allmählich in der Kälte, rascher beim Erhitzen zu NH_3 und 2.4-Dimethyl-chinol-methyläther hydrolysiert. Die nämliche Hydrolyse erfolgt beim Erwärmen mit Mineralsäuren. Ist nitrosierbar und benzoylierbar. Gibt mit Chlorkalklösung 2.4-Dimethyl-chinol-methyläther-chlorimid.

m-Xylochinol-methyläther-chlorimid $C_9H_{12}ONCl = ClN:C_6H_3(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinol-methyläther-imid mit Chlorkalklösung (BAMBERGER, *B.* **40**, 1929). — Farblose, chlorkalkähnlich riechende Prismen (aus warmem Petroläther). F: 62,5—63,5°. Leicht mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Wasser, ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heißem Petroläther. — Scheidet aus Kaliumjodid in essigsaurer Lösung Jod ab.

m-Xylochinol-äthyläther-imid $C_{10}H_{15}ON = HN:C_6H_3(CH_3)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten durch Eintragen von 101 g 2.4-Dimethyl-phenylhydroxylamin unter Kühlung in ein Gemisch von 1 Liter absol. Alkohol und 30 ccm Schwefelsäure (hergestellt durch Verdünnen von 10 g 47%iger rauchender Schwefelsäure mit konz. Schwefelsäure auf 30 ccm und 14-stdg. Stehenlassen der Flüssigkeit bei 17° (BAMBERGER, *B.* **40**, 1920). — Schwach gelbliches, etwas stechend und basisch riechendes Öl. Kp_{11}: 98—98,5°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich in Mineralsäuren; wird bei sofortiger Neutralisation der sauren Lösung unverändert wieder abgeschieden. — Wird durch kaltes Wasser langsam, durch heißes Wasser oder warme Mineralsäuren rasch zu 2.4-Dimethyl-chinol-äthyläther und NH_3 hydrolysiert. Gibt in verd. Schwefelsäure mit einer Natriumnitritlösung unter Kühlung ein unbeständiges, stechend riechendes, durch verd. Schwefelsäure augenblicklich zersetzliches Nitrosamin. Liefert mit kalter Chlorkalklösung 2.4-Dimethyl-chinol-methyläther-chlorimid. Gibt mit wäßr. Lösung von p-Nitrophenylhydrazin 4'-Nitro-2.4-dimethyl-azobenzol.

m-Xylochinol-äthyläther-chlorimid $C_{10}H_{14}ONCl = ClN:C_6H_3(CH_3)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-chinol-äthyläther-imid und kalter Chlorkalklösung (BAMBERGER, *B.* **40**, 1923). — Weiße Nadeln oder Prismen von chlorkalkähnlichem Geruch. F: 31,5°. Äußerst rasch mit Wasserdampf flüchtig. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in kalten organischen Mitteln. — Oxydiert Kaliumjodid in essigsaurer Lösung.

2.4.5-Tribrom-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(3)-on-(6), 3.5.6-Tribrom-2.4-dimethyl-chinol, eso-Tribrom-m-xylochinol $C_8H_7O_2Br_3 = OC\langle{C(CH_3):CBr \atop CBr=CBr}\rangle C\langle{CH_3 \atop OH}$. *B:* Beim Kochen des Tribrom-dimethylchinitrols aus 3.5.6-Tribrom-asymm.-m-xylenol (Bd. VI, S. 489) mit Eisessig (AUWERS, RAPP, *A.* **302**, 164). Beim Kochen von 3.5.6-Tribrom-asymm.-m-xylenol mit Salpetersäure (D: 1,35—1,36) (ZINCKE, *B.* **34**, 255). — Prismen (aus mit einigen Tropfen Benzol versetztem Ligroin). F: 173—174° (A., R.), 176° (Z.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Alkohol und kaltem Äther, sehr wenig in Ligroin (A., R.). Wenig löslich in verd. Alkali (Z.). — Wird in essigsaurer Lösung durch HBr erst bei Wasserbadtemperatur zum 3.5.6-Tribrom-asymm.-m-xylenol reduziert (A., BROICHER, *B.* **32**, 3476). Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr selbst bis auf 170° ausschließlich das Acetat (S. 25) (A., B.).

Acetat $C_{10}H_9O_3Br_3 = O:C_6Br_3(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylierung von 3.5.6-Tribrom-2.4-dimethyl-chinol (AUWERS, BROICHER, *B.* **32**, 3476; ZINCKE, *B.* **34**, 256). — F: 129° (Z.).

Tribrom-dimethylchinitrol aus **2.5.6-Tribrom-4-oxy-1.3-dimethyl-benzol** $C_8H_6O_3NBr_3 = OC<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CBr\\CBr:CBr\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_3\\NO_2\end{smallmatrix}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 489.

2.4.5.1¹.3¹-Pentabrom-1.3-dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(3)-on-(6), 3.5.6-Tribrom-2.4-bis-brommethyl-chinol, Pentabrom-m-xylochinol $C_8H_5O_2Br_5 = OC<\begin{smallmatrix}C(CH_2Br):CBr\\CBr=\!=\!=CBr\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_2Br\\OH\end{smallmatrix}$. *B.* 3.5.6.2¹.4¹-Pentabrom-asymm.-m-xylenol (Bd. VI, S. 490) wird mit 3—4 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) so lange gekocht, als noch rote Dämpfe entweichen (ZINCKE, TRIPP, *A.* **320**, 229). — Farblose Prismen. F: 182°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, sehr wenig in Benzin.

Acetat $C_{10}H_7O_3Br_5 = O:C_6Br_3(CH_2Br)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.6-Tribrom-2.4-bis-brommethyl-chinol mit Acetylchlorid oder mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Z., TRIPP, *A.* **320**, 229). — Nadeln (aus Eisessig). F: 158°. Löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin.

4. ***1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(6)-on-(3), 2.5-Dimethyl-chinol*** $C_8H_{10}O_2 = OC<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CH\\CH:C(CH_3)\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}H\\OH\end{smallmatrix}$.

Tribrom-dimethylchinitrol aus **3.5.6-Tribrom-2-oxy-1.4-dimethyl-benzol** $C_8H_6O_3NBr_3 = OC<\begin{smallmatrix}C(CH_3):CBr\\CBr:C(CH_3)\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}Br\\NO_2\end{smallmatrix}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 496.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{12}O_2$.

1. ***1.1.4-Trimethyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(2)-on-(6) (?)*** $C_9H_{12}O_2 = CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CH - CO\\CH:C(OH)\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ (?) ist desmotrop mit 1.1.4-Trimethyl-cyclohexen-(3)-dion-(2.6) (?) $CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CH\cdot CO\\CH_2\cdot CO\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$ (?), Bd. VII, S. 579.

2. ***1.2.4-Trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-ol-(2)-on-(5), 2.4.5-Trimethyl-chinol*** $C_9H_{12}O_2 = OC<\begin{smallmatrix}CH:C(CH_3)\\C(CH_3):CH\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_3\\OH\end{smallmatrix}$. *B.* Bei der Oxydation von Pseudocumenol mit Sulfomonopersäurelösung, welche durch Magnesiumcarbonat neutral gehalten wird, neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **36**, 2037). In geringer Menge durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf p-Xylochinon (BA., BLANGEY, *B.* **36**, 1627). — Nadeln (aus Wasser). F: 116—116,5° (korr.) (BA., BL.). Leicht löslich in Wasser und Ligroin in der Hitze (BA.).

3.6-Dibrom-1.2.4-trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-ol-(2)-on-(5), 3.6-Dibrom-2.4.5-trimethyl-chinol $C_9H_{10}O_2Br_2 = OC<\begin{smallmatrix}CBr:C(CH_3)\\C(CH_3):CBr\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}CH_3\\OH\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dibrom-pseudocumenol mit mäßig verd. Salpetersäure (1 : 2) (ZINCKE, *B.* **28**, 3125; AUWERS, *B.* **30**, 757). Beim Erhitzen von Dibrom-trimethylchinitrol aus 3.6-Dibrom-pseudocumenol (Bd. VI, S. 511) mit Eisessig oberhalb 100° (A., *B.* **30**, 747, 757). — Krystalle (aus verd. Essigsäure oder aus Ligroin + Benzol). F: 161—162° (Z.), 158—159° (A., *B.* **30**, 757). Unlöslich in Alkali (Z.). — Wird durch Zink und Salzsäure in Äther zu 3.6-Dibrom-pseudocumenol reduziert (A., RAPP, *A.* **302**, 171). Auch beim Einleiten von Bromwasserstoff in die essigsaure Lösung oder bei Einw. von PBr_5 entsteht 3.6-Dibrom-pseudocumenol (A., R.). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die essigsaure Lösung des 3.6-Dibrom-2.4.5-trimethyl-chinols in Gegenwart von Chlorzink entsteht 4¹-Chlor-3.6-dibrom-pseudocumenol (A., R.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des 3.6-Dibrom-2.4.5-trimethyl-chinols (s. u.) (A., R.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat erhält man das Diacetat des 3.6-Dibrom-5.1¹-dioxy-1.2.4-trimethyl-benzols (A., R.; A., MAAS, *B.* **32**, 3446, 3468).

Acetat $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = O:C_6Br_2(CH_3)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 6—7-stdg. Kochen von 5 g 3.6-Dibrom-2.4.5-trimethyl-chinol mit 10 g Essigsäureanhydrid und Eingießen der Masse in Wasser (AUWERS, RAPP, *A.* **302**, 167). — Nadeln (aus einem Gemisch von viel Ligroin und wenig Benzol). F: 95—96°. Leicht löslich, ausgenommen in Ligroin, Petroläther und

Wasser. Löst sich in wäßr. Alkalien beim Kochen allmählich unter Gelbfärbung. Wird beim Erwärmen mit alkoh. Kali tiefrot.

Dibrom-trimethylchinitrol aus 3.6-Dibrom-pseudocumenol $C_9H_9O_3NBr_2$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(CH_3)}{C(CH_3):CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NO_2}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 511.

3.6.2[1]-Tribrom-1.2.4-trimethyl-cyclohexadien-(3.6)-ol-(2)-on-(5), 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-brommethyl-chinol $C_9H_9O_2Br_3$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(CH_3)}{C(CH_3):CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2Br}{OH}$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, SIGEL, *B.* **35**, 425. — *B.* Bei 2—3 Minuten langem Kochen von 10 g 3.6.4[1]-Tribrom-pseudocumenol (Bd. VI, S. 513) mit einer Mischung von 10 ccm konz. Salpetersäure und 5 ccm Eisessig (A., EBNER, *B.* **32**, 3454), neben 3.6-Dibrom-p-xylochinon (A., S., *B.* **35**, 434). Beim Einleiten von NO_2 in eine Lösung von 3.6.4[1]-Tribrom-pseudo-cumenol in Benzol unter Kühlung (A., S., *B.* **35**, 434). — Prismen (aus Benzol + Ligroin); Blättchen (aus Eisessig). F: 158° (A., E.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin und Petroläther, unlöslich in wäßr. Alkali (A., E.). — Wird in Eisessiglösung durch Zinkstaub zu 3.6-Dibrom-pseudocumenol reduziert (A., E.). Bromwasserstoff wirkt auf die essigsaure Lösung erst bei 100° ein (A., E.). Wird von 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in wäßr.-methylalkoholischer Lösung (A., E.) sowie von 1 Mol.-Gew. Ag_2O in wäßr.-alkoh. Lösung (A., S.) in die Verbindung $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(CH_3)}{C(CH_3):CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{O}$ (Syst. No. 2462) umgewandelt. Überschüssiges Natriumhydroxyd in alkoh. Lösungen erzeugt die 1[1]-Alkyläther des 3.6-Dibrom-5.1[1].2[1]-trioxy-1.2.4-trimethyl-benzols (Bd. VI, S. 1124) (A., *B.* **32**, 3450; A., E.). 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-brommethyl-chinol wird weder von Methylalkohol bei 170° noch, in Benzol gelöst, von Anilin bei Wasserbadtemperatur angegriffen (A., E.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht 3.6-Dibrom-5.2[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 937) (A.; A., E.). Beim Digerieren mit Acetylchlorid im Wasserbad erhält man das Acetat des 3.6-Dibrom-2.4.5-trimethyl-chinols (s. u.) (A., E.). Durch Einw. von Acetylbromid bei 100° bildet sich 3.6.2[1]-Tribrom-5-acetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. VI, S. 515) (A.; A., E.).

Acetat $C_{11}H_{11}O_3Br_3 = O:C_6Br_2(CH_3)_2(CH_2Br)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 7-stdg. Digerieren von 3 g 3.6-Dibrom-2.5-dimethyl-4-brommethyl-chinol mit 20 ccm Acetylchlorid im Wasserbad (AUWERS, EBNER, *B.* **32**, 3456). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 118—119°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Ligroin und Methylalkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 3.6-Dibrom-pseudocumenol. Beim Einleiten von HBr in die siedende essigsaure Lösung entsteht 3.6.4[1]-Tribrom-pseudocumenol. Wird von wäßr. Alkali in der Kälte nicht angegriffen, ebensowenig von kochendem Methylalkohol. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 3.6-Dibrom-5.2[1]-diacetoxy-1.2.4-trimethyl-benzol.

Nitro-trimethylchinitrol aus Pseudocumenol $C_9H_{10}O_5N_2$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NO_2):C(CH_3)}{C(CH_3)=\!=CH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{NO_2}$ s. Bd. VI, S. 510.

3. ***1.3.5-Trimethyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(3)-on-(6), 2.4.6-Trimethyl-chinol*** $C_9H_{12}O_2$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CH}{C(CH_3):CH}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$. *B.* Bei der Oxydation von Mesitol in wäßr. Suspension mit durch Magnesiumcarbonat neutral gehaltener Sulfomonopersäurelösung, neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **36**, 2033). Durch Einw. von Wasser oder verd. Schwefelsäure auf 2.4.6-Trimethyl-phenylhydroxylamin, neben anderen Produkten (BAMBERGER, RISING, *B.* **33**, 3629, 3636). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 45,5—46° (B., R.). Mit Wasserdämpfen langsam flüchtig (B., R.). Leicht löslich in heißem Wasser und organischen Mitteln außer Petroläther (B., R.). In Alkalilaugen leichter löslich als in Wasser (B., R.). — Zersetzt sich bei längerer Belichtung (B., R.). Entfärbt sodahaltige Kaliumpermanganatlösung (B., R.). Reduktionsmittel erzeugen Mesitol (B., R.). Wird durch Erwärmen mit Alkalien oder Mineralsäuren in 2.3.5-Trimethyl-hydrochinon umgelagert (B., R.). In konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe löslich (B., R.).

2.4-Dibrom-1.3.5-trimethyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(3)-on-(6), 3.5-Dibrom-2.4.6-trimethyl-chinol $C_9H_{10}O_2Br_2$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):CBr}{C(CH_3):CBr}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$. *B.* Beim Kochen des Dibrom-trimethylchinitrols aus 3.5-Dibrom-mesitol (Bd. VI, S. 519) mit Eisessig (AUWERS, RAPP, *A.* **302**, 167). — Prismen (aus Essigsäure oder Ligroin). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Eisessig, schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid

oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf höhere Temperatur das Acetat (s. u.) (A., BROICHER, *B.* **32**, 3475).

Acetat $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = O:C_6Br_2(CH_3)_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2.4.6-trimethyl-chinol durch Kochen mit Acetanhydrid oder durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natrium-acetat im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur, vorteilhafter durch 1-stdg. Digestion mit überschüssigem Acetylchlorid (AUWERS, BROICHER, *B.* **32**, 3475). — Rhomboeder (aus Methylalkohol). F: 94—95°. Schwer löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol sowie in Ligroin.

Dibrom-trimethylchinitrol aus 3.5-Dibrom-mesitol $C_9H_9O_3NBr_2$ = $OC<\substack{C(CH_3):CBr \\ C(CH_3):CBr}>C<\substack{CH_3 \\ NO_2}$ [NO_2 ist $-O \cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 519.

2.4.3[1]-Tribrom-1.3.5-trimethyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(3)-on-(6), 3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-brommethyl-chinol $C_9H_9O_2Br_3 = OC<\substack{C(CH_3):CBr \\ C(CH_3):CBr}>C<\substack{CH_2Br \\ OH}$. *B.* Beim Kochen von 5 g 3.5.4[1]-Tribrom-mesitol (Bd. VI, S. 520) mit 20 ccm konz. Salpetersäure (D: 1,4) (AUWERS, BROICHER, *B.* **32**, 3482). — Prismen (aus Eisessig). F: 145—146°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in kaltem wäßr. Alkali. — Liefert bei vorsichtiger Behandlung mit Alkali die Verbindung $OC<\substack{C(CH_3):CBr \\ C(CH_3):CBr}>C<\substack{CH_2 \\ | \\ O}$ (Syst. No. 2462).

Acetat $C_{11}H_{11}O_3Br_3 = O:C_6Br_2(CH_3)_2(CH_2Br) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Digerieren von 3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-4-brommethyl-chinol mit Acetylchlorid im Wasserbad (AUWERS, BROICHER, *B.* **32**, 3482). — Prismen (aus Eisessig). F: 126—127°.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexen-(1)-ol-(2)-on-(3), p-Menthadien-(1.4(8))-ol-(2)-on-(3)*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C<\substack{CH_2 — CH_2 \\ C(OH) \cdot CO}>C:C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexandion-(2.3), p-Menthen-(4(8))-dion-(2.3), Bd. VII, S. 580.

Nitrit $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C<\substack{CH_2 — CH_2 \\ C(O \cdot NO) \cdot CO}>C:C(CH_3)_2$. *B.* Aus Isocampherchinon (Bd. VII, S. 581) und Amylnitrit in Alkohol (MANASSE, SAMUEL, *B.* **35**, 3840). — Weißes Pulver. F: 142—143° (Zers.).

2. ***1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexen-(1)-ol-(2)-on-(6), p-Menthadien-(1.4(8))-ol-(2)-on-(6)*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C<\substack{CO — CH_2 \\ C(OH) \cdot CH_2}>C:C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 1-Methyl-4-isopropyliden-cyclohexandion-(2.6), p-Menthen-(4(8))-dion-(2.6), Bd. VII, S. 580.

3. ***1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-on-(6), p-Menthadien-(1.8(9))-ol-(2)-on-(6)*** $C_{10}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C<\substack{CO — CH_2 \\ C(OH) \cdot CH_2}>CH \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1-Methyl-4-methoäthenyl-cyclohexandion-(2.6), p-Menthen-(8(9))-dion-(2.6), Bd. VII, S. 580.

4. ***1-Äthyl-4-äthylon-cyclohexadien-(1.3)-ol-(3)*** $C_{10}H_{14}O_2$ = $CH_3 \cdot CO \cdot C<\substack{C(OH) \cdot CH \\ CH_2 \cdot CH_2}>C \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit 1-Äthyl-4-äthylon-cyclohexen-(1)-on-(3), Bd. VII, S. 581.

5. ***2-Methyl-3-methenol-bicyclo-[1.2.3]-octanon-(4)*** $C_{10}H_{14}O_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2-Methyl-3-methylal-bicyclo-[1.2.3]-octanon-(4), Bd. VII, S. 581.

$$\begin{array}{l} H_2C—CH—CH \cdot CH_3 \\ \;|\quad\;\; CH_2 \quad C:CH \cdot OH \\ H_2C—CH—CO \end{array}$$

6. ***1.7-Dimethyl-3-methenol-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Oxymethylensantenon*** $C_{10}H_{14}O_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 1.7-Dimethyl-3-methylal-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), Formylsantenon, Bd. VII, S. 581.

$$\begin{array}{l} H_2C—C(CH_3)—CO \\ \;|\quad\; CH(CH_3) \quad | \\ H_2C—CH——C:CH \cdot OH \end{array}$$

7. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{16}O_2$.

1. ***5-Methyl-2-methoäthenyl-1-methenol-cyclohexanon-(6), Oxymethylen-dihydrocarvon*** $C_{11}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot HC{<}{CH_2 \text{---------} CH_2 \atop CO \cdot C(:CH \cdot OH)}{>}CH \cdot C(CH_3):CH_2$ ist desmotrop mit 5-Methyl-2-methoäthenyl-1-methylal-cyclohexanon-(6), Formyl-dihydrocarvon, Bd. VII, S. 590.

2. ***1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-4-methenol-cyclopenten-(1)-on-(5), Oxymethylen-isothujon*** $C_{11}H_{16}O_2 = {(CH_3)_2CH \cdot HC - C(CH_3) \atop HO \cdot CH:C \text{------} CO}{>}C \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 1.2-Dimethyl-3-methoäthyl-4-methylal-cyclopenten-(1)-on-(5), Formylisothujon, Bd. VII, S. 591.

3. ***4-Methyl-1-methoäthyl-2-methenol-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Oxymethylen-thujon*** $C_{11}H_{16}O_2 = $

$$\begin{array}{l} OC-C(:CH \cdot OH)-C \cdot CH(CH_3)_2 \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\quad / \;| \\ CH_3 \cdot HC \text{------------} CH-CH_2 \end{array}$$

ist desmotrop mit 4-Methyl-1-methoäthyl-2-methylal-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Formylthujon, Bd. VII, S. 591.

4. ***4-Methyl-1-methoäthyl-3-methenol-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(2), Oxymethylen-β-dihydroumbellulon*** $C_{11}H_{16}O_2 = $

$$\begin{array}{l} HO \cdot CH:C-CO-C \cdot CH(CH_3)_2 \\ \qquad\quad | \qquad / \;| \\ CH_3 \cdot HC-CH-CH_2 \end{array}$$

ist desmotrop mit 4-Methyl-1-methoäthyl-3-methylal-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(2), Formyl-β-dihydroumbellulon, Bd. VII, S. 591.

5. ***1.7.7-Trimethyl-3-methenol-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Oxymethylen-campher*** $C_{11}H_{16}O_2$ (s. nebenst. Formel, sterisch dem d-Campher entsprechende Form) ist desmotrop mit 3-Formyl-d-campher, Bd. VII, S. 591.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \;| \qquad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH \text{------} C:CH \cdot OH \end{array}$$

3-Methoxymethylen-d-campher $C_{12}H_{18}O_2 = C_8H_{14}{<}{CO \atop C:CH \cdot O \cdot CH_3}$. *B.* Aus 3-Oxymethylen-campher (Bd. VII, S. 591), Natriumäthylat und Methyljodid in Alkohol oder mit Methylalkohol und HCl (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 367). Aus 3-Chlormethylen-campher (Bd. VII, S. 163) mit Natriummethylat in Methylalkohol (BI., C., S.). — Prismen. F: 40° (BI., C., S.). Kp: 262° (BI., C., S.). Kp_{12}: 141° (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 137). $D_4^{23,1}$ (flüssig): 1,0214; $D_4^{47,3}$: 1,0015 (BR., *J. pr.* [2] **50**, 143). $n_\alpha^{23,1}$: 1,50118; $n_D^{23,1}$: 1,50513; $n_\gamma^{23,1}$: 1,52376; $n_\alpha^{47,3}$: 1,49596; $n_D^{47,3}$: 1,49992; $n_\gamma^{47,3}$: 1,51814 (BR., *J. pr.* [2] **50**, 143). Dispersion: BR., *J. pr.* [2] **50**, 145, 209. — Färbt sich beim Aufbewahren allmählich gelblich (BI., C., S.). Addiert in CCl_4 1 Molekül Brom unter Bildung des [3-Methoxymethylen-campher]-dibromids (Bd. VII, S. 595) (ASCHAN, BRÜHL, *B.* **27**, 2403). Wird beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge unter Rückbildung von Oxymethylencampher gespalten (BI., C., S.).

3-Äthoxymethylen-d-campher $C_{13}H_{20}O_2 = C_8H_{14}{<}{CO \atop C:CH \cdot O \cdot C_2H_5}$. *B.* Aus 3-Oxymethylen-campher mit Natriumäthylat und Äthyljodid in Alkohol (vgl. CLAISEN, *B.* **24** Ref., 86) oder mit Alkohol und Chlorwasserstoff (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 366). — Farbloses Öl. Kp: 269—270° (BI., C., S.). $Kp_{756,1}$: 268—269° (korr.); Kp_{17}: 147—148° (BRÜHL, *J. pr.* [2] **50**, 137). D^{15}: 1,007 (BI., C., S.); $D_4^{17,9}$: 1,0036 (BR.). $n_\alpha^{17,9}$: 1,50062; $n_D^{17,9}$: 1,50465; $n_\gamma^{17,9}$: 1,52473 (BR.). — Wird beim Stehen mit rauchender Bromwasserstoffsäure unter Rückbildung von Oxymethylencampher gespalten (BI., C., S.). Beim Kochen mit Anilin entsteht 3-Anilinomethylen-campher (Syst. No. 1604) (BI., C., S.).

3-Phenoxymethylen-d-campher $C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}{<}{CO \atop C:CH \cdot O \cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Chlormethylen-campher mit trocknem Kaliumphenolat (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 370). — Farbloses dickes Öl. Kp: ca. 320°; Kp_{13}: 214—215°. Sehr langsam flüchtig mit Wasserdampf. — Wird beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge rasch unter Bildung der Kaliumverbindungen des Oxymethylencamphers und des Phenols gespalten.

3-[Benzyloxymethylen]-d-campher $C_{18}H_{22}O_2 = C_8H_{14}{<}{CO \atop C:CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-Oxymethylen-d-camphers und Benzylchlorid (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 368). — Krystallinisch. F: 45—46°. Kp_{16}: 222—224°.

Anhydrid des 3-Oxymethylen-d-camphers $C_{22}H_{30}O_3$ = $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ C:CH\cdot O\cdot CH:C\end{smallmatrix}$ $\begin{smallmatrix}OC\\ |\end{smallmatrix}>C_8H_{14}$. *B.* Aus trocknem Kalium-3-oxymethylen-campher und 3-Chlormethylen-campher beim Erhitzen (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 364). — Tafeln (aus Methylalkohol). Monoklin sphenoidisch (ARZRUNI, *A.* **281**, 365; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 701). F: 188—189°. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali rasch in 3-Oxymethylen-campher übergeführt.

3-Acetoxymethylen-d-campher $C_{13}H_{18}O_3 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ C:CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3-Oxy-methylen-campher mit Essigsäureanhydrid bei 150° im geschlossenen Rohr (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 371) oder mit Acetylchlorid beim Kochen unter Rückfluß (MICHAEL, MURPHY, *A.* **363**, 101). — Krystalle (aus Petroläther). F: 63—64°. Kp: 290—293° (korr.); Kp_{26}: 175—177° (B., C., S.).

[3-Oxymethylen-d-campher]-O-essigsäure-methylester, [d-Campheryliden-(3)-methoxy]-essigsäure-methylester („Camphoformylessigsäure-methylester") $C_{14}H_{20}O_4 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ C:CH\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Man führt 40 g 3-Oxymethylen-campher in 200 ccm Toluol durch Erhitzen mit 4,7 g Natrium in das Natriumsalz über, gibt 35 g Brom-essigsäure-methylester zu und erhitzt noch $1^1/_2$ Tage (WEIMANN, *A. ch.* [8] **10**, 388). — Weiße, bitter schmeckende Krystalle (aus Petroläther). F: 91° (MAQUENNEscher Block), $[\alpha]_D$: + 156° 32,72′.

[3-Oxymethylen-d-campher]-O-essigsäure-äthylester, [d-Campheryliden-(3)-methoxy]-essigsäure-äthylester („Camphoformylessigsäure-äthylester") $C_{15}H_{22}O_4 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ C:CH\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus der Natriumverbindung des 3-Oxymethylen-camphers und Bromessigsäure-äthylester in heißem Toluol (W., *A. ch.* [8] **10**, 384). — Weiße, bitter schmeckende Krystalle (aus Petroläther). F: 56° (MAQUENNEscher Block). $[\alpha]_D$: + 148° 15,65′. — Wird durch Wasser unter Druck bei 150°, durch verd. Alkalilaugen sowie verd. Säuren in 3-Oxymethylen-campher und Glykolsäure zerlegt.

[3-Oxymethylen-d-campher]-O-α-propionsäure-methylester, α-[d-Campheryliden-(3)-methoxy]-propionsäure-methylester („Camphoformyl-α-propionsäure-methylester") $C_{15}H_{22}O_4 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ C:CH\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Kochen von Natrium-3-oxymethylen-campher mit α-Brom-propionsäure-methylester in Toluol (W., *A. ch.* [8] **10**, 390). — Weiße Krystalle (aus Petroläther oder Methylalkohol). F: 71,5°. $[\alpha]_D$: + 148° 10,92′. — Wird durch Wasser unter Druck bei 150° in 3-Oxymethylen-campher und inaktive Milchsäure zerlegt.

[3-Oxymethylen-d-campher]-O-α-propionsäure-äthylester, α-[d-Campheryliden-(3)-methoxy]-propionsäure-äthylester („Camphoformyl-α-propionsäure-äthylester") $C_{16}H_{24}O_4 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO\\ |\\ C:CH\cdot O\cdot CH(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Natrium-3-oxymethylen-campher mit α-Brom-propionsäure-äthylester in Toluol (W., *A. ch.* [8] **10**, 393). — Gelbes Öl. Kp_{20}: 205—215°. D°: 1,078. $[\alpha]_D$: + 122° 34′.

8. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{18}O_2$.

1. ***1.1.3-Triäthyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(2)-on-(6)*** $C_{12}H_{18}O_2$ = $HC<\begin{smallmatrix}C(C_2H_5):C(OH)\\ CH\text{———}CO\end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1.1.3-Triäthyl-cyclohexen-(4)-dion-(2.6), Bd. VII, S. 596.

Äthyläther $C_{14}H_{22}O_2 = O:C_6H_2(C_2H_5)_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem und wiederholtem Kochen einer alkoh. Lösung von Resorcin mit einem großen Überschuß von KOH und C_2H_5I (HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**, 298, 306). — Hellgelbes, dickliches Öl. Kp_{14}: 160—165°; Kp_{20}: 164—169°. Mischbar mit Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. — Bei 2-stdg. Kochen mit 20%iger Salzsäure entsteht „Triäthylresorcin" (Bd. VII, S. 596).

Acetat $C_{14}H_{20}O_3 = O:C_6H_2(C_2H_5)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus „Triäthylresorcin", Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat (H., Z., *M.* **11**, 309). — Krystalle (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (KÖCHLIN, *M.* **11**, 309; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 755; **5**, VI). F: 63—65°.

2. ***3-[α-Oxy-äthyliden]-campher*** $C_{12}H_{18}O_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 3-Acetyl-campher, Bd. VII, S. 596.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH \text{——} C:C(OH)\cdot CH_3 \end{array}$$

9. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{20}O_2$.

1. ***4-Methyl-1.1.3-triäthyl-cyclohexadien-(2.4)-ol-(2)-on-(6)*** $C_{13}H_{20}O_2$ = $CH_3\cdot C{<}^{C(C_2H_5):C(OH)}_{CH\text{———}CO}{>}C{<}^{C_2H_5}_{C_2H_5}$ ist desmotrop mit 4-Methyl-1.1.3-triäthyl-cyclohexen-(4)-dion-(2.6), Bd. VII, S. 597.

Äthyläther $C_{15}H_{24}O_2 = O:C_6H(CH_3)(C_2H_5)_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Orcin mit einem großen Überschuß von KOH und Äthyljodid (HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**, 314, 318). — Flüssig. Kp_{20}: 175—180°. — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in C_2H_5Cl und „Triäthylorcin" (Bd. VII, S. 597).

Acetat $C_{15}H_{22}O_3 = O:C_6H(CH_3)(C_2H_5)_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von „Triäthylorcin" mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (HERZIG, ZEISEL, *M.* **11**, 321). — Säulen (aus Ligroin). Monoklin (KÖCHLIN, *M.* **11**, 321; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 760; **5**, VI). F: 71—73°.

2. ***9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(1)-on-(7)*** $C_{13}H_{20}O_2$ (Formel I). *B.* Man kocht äquimolekulare Mengen von Dihydrocarvonylacetessigester (Formel II) (Syst. No. 1310) und Natrium in absol. alkoh. Lösung 40 Stdn., versetzt dann mit wäßr. Kalilauge und erhitzt noch 10 Stdn. (RABE, WEILINGER, *B.* **37**, 1670). — *Darst.* Man kocht eine Lösung von 11,5 g Natrium, 150 g Acetessigester und 75 g d-Carvon in 550 ccm wasserfreiem Alkohol 48 Stdn., fügt 140 g Ätzkali, gelöst in 700 ccm Wasser, hinzu, kocht nochmals 18 Stdn., verdampft den größten Teil des Alkohols, gießt in viel Wasser, äthert aus und fraktioniert im Vakuum (R., W., *B.* **36**, 228). — Dickflüssiges, carvonartig riechendes Öl. Kp_{12-15}: 182—183°; D_4^{20}: 1,0255; n_D^{20}: 1,4992; $[\alpha]_D^{15}$: +18,8° (in 99%igem Alkohol); leicht löslich, außer in Wasser und Ligroin (R., W., *B.* **36**, 229). — Entfärbt Permanganat in Gegenwart von Soda (R., W., *B.* **36**, 229). Bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol erhält man ein festes und ein flüssiges 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonandiol-(1.7) (Bd. VI, S. 758) (R., W., *B.* **36**, 230, 232). Nimmt 1 Mol.-Gew. Brom additionell, weiteres Brom unter HBr-Entwicklung auf (R., W., *B.* **36**, 229). Verhält sich gegen Phenylisocyanat indifferent (R., W., *B.* **36**, 228, 230).

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} H_2C-C(OH)\text{——}CH_2 \\ OC \quad CH\cdot CH_3 \quad CH\cdot C{<}^{CH_2}_{CH_3} \\ H_2C-CH\text{———}CH_2 \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot HC{<}^{CH\cdot CH_2}_{CO\cdot CH_2}{>}CH\cdot C{<}^{CH_2}_{CH_3} \end{array}$$

Acetat $C_{15}H_{22}O_3 = O:C_{13}H_{19}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 20-stdg. Erhitzen von 9-Methyl-3-methoäthenyl-bicyclo-[1.3.3]-nonanol-(1)-on-(7) mit Acetanhydrid auf 135—140° (RABE, WEILINGER, *B.* **36**, 230). — Öl. Kp_{15}: 178—182° (geringe Zers.).

3. ***3-[α-Oxy-propyliden]-campher*** $C_{13}H_{20}O_2$ (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 3-Propionyl-campher, Bd. VII, S. 597.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH \text{——} C:C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3 \end{array}$$

10. 3-[α-Oxy-butyliden]-campher $C_{14}H_{22}O_2 = C_8H_{14}{<}^{CO}_{C:C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3}$

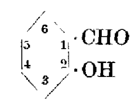
ist desmotrop mit 3-Butyryl-campher, Bd. VII, S. 598.

11. 3-[α-Oxy-isoamyliden]-campher $C_{15}H_{24}O_2$ =

$C_8H_{14}{<}^{CO}_{C:C(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2}$ ist desmotrop mit 3-Isovaleryl-campher, Bd. VII, S. 598.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$.



1. ***2-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2-Oxy-benzaldehyd, o-Oxy-benzaldehyd, Salicylaldehyd*** (salicylige Säure) $C_7H_6O_2$ = Diese Stellungsbezeichnung gilt auch für die von „Salicylaldehyd" abgeleiteten Namen.

Vorkommen und Bildung.

Salicylaldehyd entsteht bei der Destillation der Blüten von Spiraea ulmaria mit Wasserdampf und ist deshalb im Spiräaöl enthalten (ETTLING, *A.* **29**, 309; **35**, 247; vgl. PAGENSTECHER, *Berzelius' Jahresb.* **18**, 336; LÖWIG, *Berzelius' Jahresb.* **20**, 311, sowie *Gildem.-Hoffm.* **2**, 566). Bei der Destillation des Krautes und Wurzelstocks von Sp. ulmaria, sowie des Krautes verschiedener anderer Spiräa-Arten, wie Sp. digitata, Sp. lobata, Sp. Filipendula (WICKE, *A.* **83**, 175; vgl. *Gildem.-Hoffm.* **2**, 567). Salicylaldehyd findet sich im Preßsafte der Vogelkirschen zu 20–30 mg im Liter (JABLIN-GONNET, *C.* **1903** II, 1132). Entsteht neben p-Oxy-benzaldehyd beim Versetzen einer warmen Lösung von Phenol in Natronlauge mit Chloroform (REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 824; **10**, 213). Wird neben p-Oxy-benzaldehyd erhalten, wenn man eine Lösung von Phenol mit einer Lösung von p-toluidinsulfonsaurem Natrium und von Kaliumdichromat mischt, sofort eine Formaldehydlösung hinzusetzt, über Nacht stehen, im Laufe von 10 Stdn. Salzsäure einfließen läßt und die entstandenen Kondensationsprodukte der Aldehyde mit p-Toluidinsulfonsäure durch Säure spaltet (WALTER, D. R. P. 118567; *C.* **1901** I, 652). Man oxydiert Arylsulfonsäureester des o-Kresols mit Braunstein und Schwefelsäure zu den Arylsulfonsäureestern des Salicylaldehyds und verseift diese mit konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). Aus Saligenin (Bd. VI, S. 891) durch Luft in Gegenwart von Platinmohr bei gewöhnlicher Temperatur (PIRIA, *A.* **56**, 42) oder beim Überleiten im Gemisch mit Luft über eine glühende Platinspirale (TRILLAT, *Bl.* [3] **29**, 45), ferner durch Oxydation mit CrO_3, $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ oder Silberoxyd in der Wärme (PIRIA, *A.* **56**, 42). Bei der Oxydation von Salicin mit $K_2Cr_2O_7$ und Schwefelsäure (PIRIA, *A.* **30**, 153; ETTLING, *A.* **35**, 258; H. SCHIFF, *A.* **150**, 193 Anm.; *A.* **210**, 115 Anm.). Findet sich in älteren Präparaten von Zimtaldehyd, infolge partieller Autoxydation desselben (ERLENMEYER jun., *B.* **36**, 2342 Anm.). Entsteht neben vielen anderen Produkten bei der trocknen Destillation von Chinasäure (WÖHLER, *A.* **51**, 146). Durch Reduktion von Natriumsalicylat in Gegenwart von Borsäure mit Natriumamalgam (WEIL, *B.* **41**, 4147; D. R. P. 196239; *C.* **1908** I, 1504) oder auf elektrolytischem Wege unter Benutzung einer Quecksilberkathode (WEIL, METTLER, *B.* **41**, 4150).

Darstellung.

Zu einer Lösung von 25 g Phenol und 80 g Ätznatron in 80 g Wasser läßt man unter häufigerem Schütteln im Lauf von $1^1/_2$–2 Stunden in 3 Portionen 60 g Chloroform fließen, die Temperatur stets auf 65–70° haltend. Man treibt das überschüssige Chloroform ab, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, destilliert den Salicylaldehyd mit Wasserdampf über und reinigt ihn in Form der Disulfitverbindung, die dann durch verd. Schwefelsäure zerlegt wird (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 318). Ausführung dieses Verfahrens im großen: KNOLL, Synthetische und isolierte Riechstoffe [Halle 1908], S. 71. Man erwärmt langsam 500 Tle. Benzolsulfonsäure-o-kresylester mit 800 Tln. 70–80 %iger Schwefelsäure und 300 Tln. Braunstein unter gutem Rühren und erhitzt 4–5 Stdn. im kochenden Wasserbade; dann fügt man 900 Tle. Wasser hinzu, trennt das ölige Reaktionsprodukt ab und entzieht ihm durch verd. Alkalilauge den Benzolsulfonsäureester der Salicylsäure. Den Benzolsulfonsäureester des Salicylaldehyds bindet man an Natriumdisulfit, fällt ihn aus der Lösung seiner Natriumdisulfitverbindung durch Alkalien oder Säuren aus und verseift ihn z. B. mit konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). Isolierung von Salicylaldehyd aus dem Gemisch mit Phenol mittels naphthionsauren Bariums: Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 124229; *C.* **1901** II, 903.

Physikalische Eigenschaften.

Angenehm würzhaft riechendes Öl. F: –10 bis –11° (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 220). Kp_{760}: 197° (korr.) (PERKIN, *Soc.* **69**, 1200); Kp_{760}: 196,70°; Kp_{740}: 195,60°; Kp_{720}: 194,45° (LUGININ, *C.* **1904** II, 436); Kp_{753}: 192–193°; $Kp_{ca.16}$: 89° (WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 135). Salicylaldehyd ist mit Wasserdämpfen flüchtig (PIRIA, *A.* **30**, 156). D_4^4: 1,1626; D_{15}^{15}: 1,1530; D_{25}^{25}: 1,1461 (PERKIN, *Soc.* **69**, 1200); $D^{21,3}$: 1,1589 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I,

816); D_4^{25}: 1,1526; D_4^0: 1,1748 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 220); D_4^{25}: 1,15390 (WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 395). Nicht unbeträchtlich löslich in Wasser; in jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Äther (PIRIA, *A.* **30**, 155). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: WERNER, Ж. **17**, 410; BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 172. Lösungsvermögen für verschiedene Salze: z. B. Kaliumjodid, Triäthylammoniumjodid: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 683. Wärmetönung beim Lösen von Tetraäthylammoniumjodid und Tetrapropylammoniumjodid in Salicylaldehyd: WALDEN, *Ph. Ch.* **58**, 493. Ionisierungsvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **54**, 152. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *B.* **28**, 2880; *Ph. Ch.* **18**, 605; AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 349; AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 305, sowie in anderen organischen Lösungsmitteln: AUWERS, *Ph. Ch.* **30**, 317. n_α^{20}: 1,56467; n_β^{20}: 1,59600; n_γ^{20}: 1,62008 (LANDOLT, *Ann. d. Physik* **122**, 560); $n_\alpha^{21,3}$: 1,56422 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816); n_D^{25}: 1,57017 (WALDEN, *Ph. Ch.* **59**, 395). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **95**, 1813. Innere Reibung bei 0° und 25°: WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 220. Verdampfungswärme: LUGININ, *C.* **1904** II, 436. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 807,3 Cal. (BERTHELOT, RIVALS, *A. ch.* [7] **7**, 33), 796,6 Cal. (DELÉPINE, RIVALS, *C. r.* **129**, 520). Spez. Wärme: LUGININ, *C.* **1904** II, 436; WALDEN, *Ph. Ch.* **58**, 488. Magnetische Rotation: PERKIN, *Soc.* **69**, 1243. Dielektrizitätskonstante: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308; WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 176. Elektrische Absorption: DRUDE, *Ph. Ch.* **23**, 308. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 319. Elektrisches Leitvermögen: WALDEN, *Ph. Ch.* **46**, 135. Verhält sich gegen Helianthin neutral, gegen Phenolphthalein (ASTRUC, MURCO, *C. r.* **131**, 943; MEYER, *M.* **24**, 833) und Wasserblau (Poirrierblau) (ASTRUC, MURCO) aber einbasisch. Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 741. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Natronlauge: WERNER, Ж. **17**, 410; BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 172. Salicylaldehyd bildet zwei Reihen Salze, farblose und farbige (Chromo-) Salze. Die farblosen entsprechen dem Typus $MeO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$, die farbigen dem Typus $O:C_6H_4:CH \cdot OMe$ (HANTZSCH, *B.* **39**, 3089; vgl. dagegen KAUFFMANN, *B.* **40**, 843). Salicylaldehyd wird aus seiner alkal. Lösung beim längeren Einleiten von CO_2 wieder abgeschieden (RAIKOW, MOMTSCHILOW, *Ch. Z.* **26**, 1239).

Chemisches Verhalten.

Einw. der dunkeln elektrischen Entladung auf Salicylaldehyd in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 677.

Oxydation. Salicylaldehyd gibt mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisenammoniumalaun 2.3-Dioxy-benzaldehyd und wenig Resorcylaldehyd (SOMMER, D. R. P. 155731; *C.* **1904** II, 1631). Gibt bei der Oxydation mit H_2O_2 in alkal. Lösung Brenzcatechin (DAKIN, *Am.* **42**, 486). Zu dem gleichen Produkt führt die Oxydation mit Natriumsuperoxyd und Bariumsuperoxyd in siedendem Wasser, sowie die mit Benzopersäure $C_6H_5 \cdot CO_3H$ in Natronlauge (DAKIN). Einw. von $KClO_3 + HCl$ auf Salicylaldehyd s. S. 33 unter Halogenierung. Salicylaldehyd wird durch Erhitzen mit überschüssigem Kali zu Salicylsäure oxydiert (PIRIA, *A.* **30**, 165), gibt aber beim Mischen mit überschüssigem, feingepulvertem Kali nicht die CANNIZZAROsche Reaktion (RAIKOW, RASCHTANOW, *C.* **1902** I, 1213). Liefert mit einer natronhaltigen ammoniakalischen Silbernitratlösung Salicylsäure neben geringen Mengen von 3-Nitro- und 5-Nitro-2-oxy-benzoesäure (BRUNNER, MELLET, *J. pr.* [2] **77**, 29). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (TOLLENS, *B.* **14**, 1950). Bei der Einw. des Sonnenlichtes auf ein Gemisch von Salicylaldehyd und Nitrobenzol entsteht Salicylsäure neben viel harzigen Produkten (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **38**, 3821; *G.* **36** II, 201; *R. A. L.* [5] **14** II, 382). Oxydation von Salicylaldehyd zu Salicylsäure durch mit NaF versetzte Auszüge von Kalbsleber: MEDWEDEW, *C.* **1899** I, 849; **1900** II, 771; DONY, VAN DUUREN, *C.* **1907** II, 1093.

Reduktion. Salicylaldehyd geht durch Behandeln mit Natriumamalgam in Saligenin über (REINECKE, BEILSTEIN, *A.* **128**, 179; vgl. STÄDELER, *A. Spl.* **7**, 164). Erhitzt man eine Lösung von Salicylaldehyd in Eisessig mit überschüssigem Zinkstaub 12 Stdn. lebhaft zum Sieden, so erhält man die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 2677) vom Schmelzpunkt 116—117°; erwärmt man die Mischung möglichst gleichmäßig auf ca. 100°, so bildet sich daneben eine diastereoisomere Verbindung vom Schmelzpunkt 67—68°; erhitzt man Salicylaldehyd mit Eisessig und Zinkstaub schnell zum Sieden, hält die Temperatur längere Zeit auf 120° und destilliert das abgeschiedene Reaktionsprodukt, so gewinnt man ein Gemenge, aus dem sich das niedrigschmelzende 2.2'-Dioxy-stilben (Bd. VI, S. 1022) isolieren läßt (HARRIES, *B.* **24**, 3175; vgl. TIEMANN, *B.* **24**, 3171). Bei der elektrolytischen Reduktion des Salicylaldehyds entstehen 9.10-Dioxyphenanthren-dihydrid-(9.10) und vielleicht die stereoisomeren Dioxy-hydrobenzoine $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (LAW, *Soc.* **89**, 1517, 1525).

O—CH
CH—O

Halogenierung. Beim Einleiten von Chlor in Salicylaldehyd erhält man 5-Chlorsalicylaldehyd (PIRIA, *A.* **30**, 169; LÖWIG, *Berzelius' Jahresb.* **20**, 311; BILTZ, STEPF, *B.* **37**,

4022), ebenso beim Chlorieren in Eisessiglösung (BRADLEY, DAINS, *Am.* **14**, 295). Behandelt man Salicylaldehyd in Eisessig- oder Chloroformlösung auf dem Wasserbade kräftig mit trocknem Chlor, so entsteht 3.5-Dichlor-salicylaldehyd (BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4027). Salicylaldehyd liefert beim Chlorieren in warmem, 5% Wasser enthaltendem Eisessig 1.2.4.4.5.6.6-Heptachlor-cyclohexen-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 51) (BILTZ, *B.* **37**, 4003). Beim Chlorieren in einer Essigsäure von höherem Wassergehalt, z. B. in 85—90%iger Essigsäure erhält man daneben Chloranil (BILTZ, *B.* **37**, 4007). Auch beim Erwärmen von Salicylaldehyd mit $KClO_3$ + Salzsäure entsteht Chloranil (A. W. HOFMANN, *A.* **52**, 63). Chlorierung durch Sulfurylchlorid s. u. Läßt man auf Salicylaldehyd 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessiglösung einwirken, so erhält man 5-Brom-salicylaldehyd (PIRIA, *A.* **30**, 171; LÖWIG, *Ann. d. Physik* **46**, 68; HEERLEIN, *Berzelius' Jahresb.* **25**, 484). Mit überschüssigem Brom entsteht aus Salicylaldehyd 3.5-Dibrom-salicylaldehyd (LÖWIG, *Berzelius' Jahresb.* **20**, 313). Mit 2 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Wasser, gibt Salicylaldehyd 3.5-Dibrom-salicylaldehyd; mit 3 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Wasser, 2.4.6-Tribrom-phenol; mit großem Überschuß von Bromwasser erhält man 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Bd. VII, S. 146) (WERNER, *Bl.* [2] **46**, 277). Bromierung durch PBr_5 s. S. 34. Salicylaldehyd liefert bei der Behandlung mit Jod und HgO in alkoh.-wäßr. Lösung hauptsächlich x.x-Dijod-salicylaldehyd neben wenig 5-Jod-salicylaldehyd (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 205; **59**, 114).

Nitrierung. Beim Kochen von Salicylaldehyd mit 3 Tln. Salpetersäure, die mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt ist, entstehen 3- und 5-Nitro-salicylaldehyd (MAZZARA, *G.* **6**, 460; *J.* **1876**, 488; vgl. LÖWIG, *Berzelius' Jahresb.* **20**, 314; BRIGEL, *A.* **135**, 169). Dieselben Nitrosalicylaldehyde erhält man, wenn man die Nitrierung des Salicylaldehyds in Eisessiglösung unter guter Kühlung mit rauchender Salpetersäure vornimmt (v. MILLER, *B.* **20**, 1928). Salicylaldehyd liefert mit Benzoylnitrat in Tetrachlorkohlenstoff in geringer Menge 3-Nitro-salicylaldehyd (FRANCIS, *B.* **39**, 3802).

Einwirkung anorganischer Schwefelverbindungen. Bei längerem Einleiten von H_2S in eine stark gekühlte Lösung von Salicylaldehyd in alkoh. Salzsäure entsteht β-Tris-thiosalicylaldehyd $HO\cdot C_6H_4\cdot HC\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup S\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot OH}{\diagdown S\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot OH}\!\!>\!S$ (Syst. No. 2956) (KOPP, *A.* **277**, 343). Salicylaldehyd liefert mit alkoh. Schwefelammonium Bis-[2-oxy-benzyl]-disulfid (Bd. VI, S. 896) (MANCHOT, ZAHN, *A.* **345**, 322). Behandelt man Salicylaldehyd mit Wasserstoffpersulfid in Gegenwart von $ZnCl_2$, so erhält man Dithiosalicylsäure $HO\cdot C_6H_4\cdot CS\cdot SH$ (Syst. No. 1067) (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780). Salicylaldehyd liefert mit Natrium- und Kaliumdisulfit die betreffenden Salze der salicylaldehydschwefligen Säure $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$ (BERTAGNINI, *A.* **85**, 193; vgl. DONY, VAN DUUREN, *C.* **1907** II, 1092). Salicylaldehyd bildet mit SO_2Cl_2 5-Chlor-salicylaldehyd (PERATONER, *G.* **28** I, 235).

Einwirkung von Ammoniak, Hydroxylamin, Hydrazin. Bei Behandlung von Salicylaldehyd mit gasförmigem Ammoniak entsteht sein Ammoniumsalz (HERZFELD, *B.* **10**, 1270); eben dieses bildet sich auch zunächst, wenn man Salicylaldehyd in alkoh. Lösung mit Ammoniakwasser versetzt; beim Stehen oder gelindem Erwärmen dieser Flüssigkeit erhält man Hydrosalicylamid $(HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (ETTLING, *A.* **35**, 261). Salicylaldehyd gibt in alkoh. Lösung mit alkal. Hydroxylaminlösung Salicylaldoxim (LACH, *B.* **16**, 1782). Durch Erhitzen einer alkoh. Lösung von Salicylaldehyd und salzsaurem O-Benzylhydroxylamin unter Zusatz von $NaHCO_3$ erhält man Salicylaldoxim-benzyläther (S. 49) (BECKMANN, *B.* **23**, 3320). Mit N-Benzyl-hydroxylamin reagiert Salicylaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von $NaHCO_3$ unter Bildung von N-Benzyl-isosalicylaldoxim (Syst. No. 4221) (BECKMANN, *B.* **23**, 3321). Die Aldehydreaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure versagt ganz beim Salicylaldehyd in wäßr.-alkal. Lösung (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** II, 366; ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **18** I, 221) und gibt sehr schlechte Ausbeuten an Salicylhydroxamsäure (Syst. No. 1064) in alkoh.-alkal. Lösung (ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **18** I, 378). Läßt man 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd, gelöst in der 20-fachen Menge absol. Alkohol, zu einer Mischung von 1 Mol.-Gew. 50%iger wäßr. Hydrazinhydratlösung mit dem doppelten Vol. absol. Alkohol zufließen, so erhält man Salicylaldehyd-hydrazon (CAJAR, *B.* **31**, 2807). Läßt man dagegen eine 50%ige wäßr. Hydrazinhydratlösung, vermischt mit etwas absol. Alkohol, zu einer konz. alkoh. Lösung der äquimolekularen Menge Salicylaldehyd laufen, so erhält man im wesentlichen Salicylaldazin (CAJAR, *B.* **31**, 2807). Schüttelt man eine wäßr. Lösung von Hydrazinsulfat mit Salicylaldehyd, so entsteht gleichfalls Salicylaldazin (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] **39**, 48).

Einwirkung anorganischer Phosphorverbindungen. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd mit 1,5 Mol.-Gew. unterphosphoriger Säure in Alkohol, im CO_2-Strome, entsteht bis-[2.α-dioxy-benzyl]-unterphosphorige Säure $[HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)]_2PO\cdot OH$ (S. 53); läßt man auf 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd 4 Mol.-Gew. unterphosphoriger Säure einwirken, so erhält man [2.α-dioxybenzyl]-unterphosphorige Säure $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot PHO\cdot OH$ (S. 53) (VILLE, *Bl.* [3] **2**, 207; *A. ch.* [6] **23**, 338). Erwärmt man Salicylaldehyd mit

beinahe dem gleichen Vol. PCl_3 auf dem Wasserbade, so entsteht Anhydrodisalicylaldehyd $C_{14}H_{10}O_3$ (S. 41) (ZWENGER, *A. Spl.* **8**, 43). Läßt man Salicylaldehyd auf die gleichmolekulare Menge PCl_5 unter Kühlung tropfen und gießt das Reaktionsprodukt in Wasser, so erhält man Phosphorsäure-tris-[2-dichlormethyl-phenylester] (STUART, *Soc.* **53**, 403). Läßt man gleichmolekulare Mengen Salicylaldehyd und PCl_5 ohne Kühlung aufeinander einwirken und schüttelt die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser, so erhält man o-Oxy-benzalchlorid (HENRY, *B.* **2**, 135). Destilliert man die bei der Einw. von PCl_5 in mäßigem Überschuß auf Salicylaldehyd erhaltene Flüssigkeit, so gewinnt man o-Chlor-benzalchlorid (HENRY, *B.* **2**, 136). Läßt man auf Salicylaldehyd PBr_5 bei gewöhnlicher Temperatur einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man 5-Brom-salicylaldehyd (HENRY, *B.* **2**, 275).

Sonstige Reaktionen mit anorganischen Verbindungen. Bei 12-jährigem Stehen von Salicylaldehyd unter Wasser hatten sich die Verbindungen $C_{14}H_{14}O_5$ („α-Salylsäure") und $C_{21}H_{22}O_8$ („β-Salylsäure") (S. 41) gebildet (STÄDELER, *A. Spl.* **7**, 164). Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit $ZnCl_2$ in Eisessig erhält man eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$ (S. 42) (BOURQUIN, *B.* **17**, 502). Ebendiese entsteht auch durch Behandlung von Salicylaldehyd mit wasserfreiem $FeCl_3$ (NENCKI, STÖBER, *B.* **30**, 1772). In alkal. Lösung gibt $FeCl_3$ mit Salicylaldehyd das Salz $Fe(C_7H_5O_2)_3$ (HOPFGARTNER, *M.* **29**, 709). Bei der Destillation des Kupfersalzes des Salicylaldehyds erhält man Anhydrodisalicylaldehyd und Salicylsäure (ETTLING, *A.* **53**, 77). Über Anhydrisierung von Salicylaldehyd zu Anhydrodisalicylaldehyd s. auch oben bei Einw. von PCl_3 und bei Reaktionen mit organischen Säurechloriden S. 36 und 37. Salicylaldehyd liefert mit Gold-, Silber- und Platin-Salzlösungen farbige (grünliche Gold-, gelbe Silber- und Platin-) Hydrosole (GARBOWSKI, *B.* **36**, 1220).

Einwirkung von halogenierten Kohlenwasserstoffen. Durch Erhitzen des Natriumsalzes des Salicylaldehyds mit Methyljodid und Methylalkohol erhält man 2-Methoxybenzaldehyd (PERKIN, *A.* **145**, 302); dieser entsteht auch durch Behandeln von Salicylaldehyd mit Methyljodid und trocknem Silberoxyd (IRVINE, *Soc.* **79**, 669). Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Salicylaldehyds mit Äthylenbromid im Druckrohr auf 130—140° entsteht 2-[β-Bromäthoxy]-benzaldehyd (HELBIG, *J. pr.* [2] **77**, 365). Erwärmt man Salicylaldehyd mit Chloroform und Natronlauge, so erhält man 2- und 4-Oxy-isophthalaldehyd (Syst. No. 776) (VOSWINCKEL, *B.* **15**, 2022).

Einwirkung von Oxy-Verbindungen und deren Derivaten. Beim Schütteln einer Lösung von Salicylaldehyd in verd. Kalilauge mit Dimethylsulfat bildet sich 2-Methoxybenzaldehyd (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3023; HELL, HOFMANN, *B.* **38**, 1676), ebenso bei allmählichem Zufügen von Dimethylsulfat und siedender 8%iger Natronlauge zu Salicylaldehyd (KATSCHALOWSKY, v. KOSTANECKI, *B.* **37**, 2347 Anm. 4). Über Farbstoffe, welche bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit Phenol durch Schwefelsäure entstehen, vgl.: LIEBERMANN, SCHWARZER, *B.* **9**, 800; LIEB., *B.* **11**, 1436; TRZCIŃSKI, *B.* **16**, 2840; ZULKOWSKI, *M.* **5**, 111. Mit dem Zinksalz des p-Nitro-benzylmercaptans reagiert Salicylaldehyd in mit HCl gesättigtem Alkohol unter Bildung von Salicylal-bis-[4-nitro-benzyl]-mercaptal (SCHAEFFER, MURÚA, *B.* **40**, 2007). Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit β-Naphthol und Eisessig im Druckrohr auf 190—200° gewinnt man ms-[2-Oxy-phenyl]-dinaphthopyran $HO\cdot C_6H_4\cdot CH<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$ (Syst. No. 2395) (ROSOW, *B.* **33**, 3538). Behandelt man β-Naphthol in alkoh. Lösung mit 2 Mol.-Gew. Salicylaldehyd bei Gegenwart von NH_3, so erhält man das Salicylaldehyd-Derivat des 2-Oxy-1-[2-oxy-α-amino-benzyl]-naphthalins $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_{10}H_6\cdot OH)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 1869) (BETTI, TORRICELLI, *G.* **33** I, 14). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Salicylaldehyd und Resorcin in wäßr.-alkoh. Lösung mit H_2SO_4 entsteht ein Produkt der Zusammensetzung $(C_{13}H_{10}O_3)x$, aus welchem durch Acetylierung zwei Verbindungen $(C_{19}H_{16}O_6)x$ (S. 42) erhalten werden (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 2736). Salicylaldehyd reagiert mit Oxyhydrochinon unter Bildung von 2.6.7-Trioxy-9-[2-oxy-phenyl]-fluoron (Formel I) und 2.3-Dioxy-xanthen (LIEBERMANN, LIN., *B.* **37**, 2728, 2734). Behandelt man Salicylaldehyd und 2.4-Dimethyl-phloroglucin in Eisessig mit konz. Salzsäure und zerlegt das ausgeschiedene salzsaure Salz durch Waschen mit Wasser, so erhält man 1-Oxy-2.4-dimethyl-fluoron (Formel II) (Syst. No. 2514) (WEIDEL, WENZEL, *M.* **21**, 65). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man den 1-Methyläther des 2.4-Dimethyl-phloroglucins mit Salicylaldehyd kondensiert und das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit Salzsäure in Eisessiglösung entmethyliert (LIEBSCHÜTZ, WENZEL, *M.* **25**, 324). Analog dem 2.4-Dimethyl-phloroglucin kondensiert sich 2-Methyl-phloroglucin mit Salicylaldehyd zu dem 1-Oxy-2- oder 4-methyl-fluoron (Syst. No. 2514) (WEIDEL, WENZEL, *M.* **21**, 69).

I. [Strukturformel: $C_6H_4\cdot OH$; HO; C; ·OH; O:; O; ·OH]

II. [Strukturformel: OH; CH_3·; CH; O:; O; CH_3]

Einwirkung von Oxo-Verbindungen und deren Derivaten. Läßt man das Produkt der Einw. von Salzsäure auf Formaldehyd (sog. Chlormethylalkohol; Bd. I, S. 580)

bei 25—30° in Gegenwart von konz. Salzsäure auf Salicylaldehyd einwirken, so erhält man 6-Oxy-3-chlormethyl-benzaldehyd (Syst. No. 748) (BAYER & Co., D. R. P. 114194; *C.* **1900** II, 928). Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einw. von Formaldehyd und höchst konz. Salzsäure auf Salicylaldehyd (BAYER & Co., D. R. P. 114194; EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 894), neben dem Äther $OHC\cdot C_6H_3(OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)\cdot CHO$ (STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2457; STOERMER, OETKER, *B.* **37**, 192). 6-Oxy-3-brommethyl-benzaldehyd bildet sich, wenn man Formaldehyd und HBr auf Salicylaldehyd einwirken läßt (BAYER & Co., D. R. P. 114194; *C.* **1900** II, 928) oder ihn mit dem Einwirkungsprodukt von HBr auf Formaldehyd bei Gegenwart von $ZnCl_2$ behandelt (BAYER & Co., D. R. P. 120374; *C.* **1901** I, 1126). Aus der Natriumverbindung des Salicylaldehyds und Methyl-chlormethyl-äther (Bd. I, S. 580) entsteht der Salicylaldehyd-methoxymethyläther $CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Salicylaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd und 70%iger Schwefelsäure entsteht Benzopyroxoniumsulfat (Syst. No. 2385) (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 21). Beim Erwärmen von Salicylaldehyd mit Aceton und 70%iger Schwefelsäure bildet sich 2-Methyl-benzopyroxoniumsulfat bezw. 2-[2-Oxy-styryl]-benzopyroxoniumsulfat (Syst. No. 2407) (DE., v. FE., *A.* **364**, 22). Überführung der Kondensationsprodukte, welche aus Salicylaldehyd, Aceton und konz. Schwefelsäure entstehen, in Farbstoffe durch Sulfurierung: FABINYI, D. R. P. 110520; *C.* **1900** II, 301; vgl. DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 19. Schüttelt man gleiche Teile Salicylaldehyd und Aceton mit 10%iger Natronlauge, so gewinnt man Salicylalaceton (HARRIES, *B.* **24**, 3180). Beim Schütteln mit wäßr. Natronlauge (FABINYI, D. R. P. 110521; *C.* **1900** II, 302) oder alkoh. Kalilauge (DECKER, FELSER, *B.* **41**, 3001) kondensiert sich Aceton mit 2 Mol.-Gew. Salicylaldehyd zu Disalicylalaceton. Salicylaldehyd läßt sich durch Erhitzen mit Aceton und Zinkchlorid in die Verbindung $O<\begin{matrix}C_6H_4\cdot C-CH_2\\ \| \\ C_6H_4\cdot C-CH_2\end{matrix}>CO$ („Dioxystilbenacetonanhydrid") überführen (Syst. No. 2469) (LIPPMANN, FRITSCH, *B.* **38**, 1628). Bei der Einw. von Chloraceton auf das trockne, in Benzol suspendierte Natriumsalz des Salicylaldehyds entsteht 2-Acetyl-cumaron $C_6H_4<\begin{matrix}CH\\O\end{matrix}>C\cdot CO\cdot CH_3$ (STOERMER, *B.* **30**, 1711). Kondensiert man gleichmolekulare Mengen Salicylaldehyd und Isobutyraldehyd mittels Pottaschelösung oder mittels konz. Salzsäure in Eisessiglösung, so entsteht 2.β-Dioxy-α.α-dimethyl-hydrozimtaldehyd (Syst. No. 775) (HERZOG, KRUH, *M.* **21**, 1095). Die Kondensation von Salicylaldehyd mit Dipropylketon durch Chlorwasserstoff ergibt 3-Äthyl-2-propylbenzopyroxoniumchlorid neben einer Verbindung $C_{21}H_{20}O_2$ (S. 42) (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 30). Salicylaldehyd kondensiert sich mit Cyclopentanon in wäßr.-alkoh. Lösung bei Gegenwart von Kalilauge zu 1.3-Disalicylal-cyclopentanon-(2) (Syst. No. 782) (MENTZEL, *B.* **36**, 1502). Bei der Kondensation von 1 Tl. Salicylaldehyd mit 1 Tl. Acetophenon in Alkohol mittels Natronlauge erhält man Salicylalacetophenon (als Natriumsalz) (Syst. No. 753) als Hauptprodukt (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 233; HARRIES, BUSSE, *B.* **29**, 378), während aus 1 Tl. Salicylaldehyd und 2 Tln. Acetophenon bei Gegenwart von Natronlauge vorzugsweise Salicylaldiacetophenon $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 784) gebildet wird (CORNELSON, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 242). Beim Kochen von Salicylaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Kali und 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon in alkoh. Lösung gewinnt man 2-Benzoyl-cumaron (Syst. No. 2468) (RAP, *G.* **25** II, 286). Salicylaldehyd gibt mit Indanon-(1) in methylalkoholischem Kali das 2-Salicylal-indanon-(1) und in alkoh. Salzsäure die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}C\\CH_2\end{matrix}\geqslant C-\overset{\overset{O-C_6H_4}{|}}{CH}-CH<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>C_6H_4$ (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1087). Beim Erhitzen von Diacetyl mit Salicylaldehyd und alkoh. Ammoniak auf 100° erhält man 4.5-Dimethyl-2-[2-oxy-phenyl]-glyoxalin (Syst. No. 3510) (WODSWORTH, *Soc.* **57**, 10). Indandion-(1.3) gibt mit Salicylaldehyd beim Erwärmen auf 100° 2-Salicylal-indandion-(1.3) (Syst. No. 782) (v. KOSTANECKI, ŁACZKOWSKI, *B.* **30**, 2139). Läßt man 2 Mol.-Gew. Salicylaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Benzil in Gegenwart von NH_3 einwirken, so entsteht 2.2'-Dioxy-α.α'-bis-benzamino-dibenzyl (Syst. No. 1869) (JAPP, HOOKER, *B.* **17**, 2403; *Soc.* **45**, 673). Phenanthrenchinon kondensiert sich mit Salicylaldehyd in Gegenwart von NH_3 zu der Verbindung $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C—N\\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot C\cdot NH\end{matrix}\!\!>C\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 3519) (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* **41**, 146). Salicylaldehyd reagiert mit Phenoxyaceton bei Gegenwart von 10%iger Natronlauge unter Bildung von α-Phenoxy-α-salicylal-aceton $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(O\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 776) (STOERMER, WEHLN, *B.* **35**, 3556). Gibt mit p-Methoxy-acetophenon in alkoh.-alkal. Lösung 4-Methoxy-ω-salicylal-acetophenon $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$, mit Acetoveratron in Gegenwart von Natronlauge 3.4-Dimethoxy-ω-salicylal-acetophenon (ZWAYER, v. KOSTANECKI, *B.* **41**, 1337, 1339). Kondensiert sich mit ω-Chlor-2.3.4-trioxyacetophenon in verd. Alkohol bei Zusatz von etwas konz. Kalilauge zu 6.7-Dioxy-3-oxo-2-salicylal-cumaron

(Syst. No. 2557) (FRIEDLÄNDER, LÖWY, *B.* **29**, 2433). Beim Erhitzen gleichmolekularer Mengen α-Methyl-d-glykosid und Salicylaldehyd in Gegenwart von Na_2SO_4 auf 145° entsteht Salicylal-α-methylglykosid $C_{14}H_{18}O_7$ (Syst. No. 2957) (VAN EKENSTEIN, BLANKSMA, *R.* **25**, 160). β-Acetochlor-d-glykose (Bd. II, S. 161) läßt sich durch Einw. von Salicylaldehyd in Gegenwart von Kali in Helicin überführen (MICHAEL, *Am.* **1**, 308).

Einwirkung von Carbonsäuren und deren Derivaten. Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Formamid und Natriumacetat erhält man Salicylalformamid (S. 47) (CEBRIAN, *B.* **31**, 1602; TITHERLEY, MARPLES, *Soc.* **93**, 1934). Läßt man Ammoniumcyaniddämpfe auf Salicylaldehyd einwirken, so erhält man eine Verbindung $C_{29}H_{21}O_3N_3$ (S. 42); beim Kochen von Salicylaldehyd mit Ammoniumcyanid in alkoh. Lösung entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_4N_2$ (S. 42) (HAARMANN, *B.* **6**, 340). Setzt man zu einer, mit Äther übergossenen, gut gekühlten Mischung von Salicylaldehyd und Kaliumcyanid die berechnete Menge rauchender Salzsäure, gießt die äther. Lösung ab, verdampft den Äther und behandelt das zurückbleibende Cyanhydrin mit konz. Salzsäure, so erhält man o-Oxy-mandelsäure (PLÖCHL, *B.* **14**, 1317). Bei 4—5-stdg. Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid auf 150° (PERKIN, *A.* **146**, 371) oder bei 6-stdg. Erhitzen von Salicylaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 180° (BARBIER, *C. r.* **90**, 37; *Bl.* [2] **33**, 55) bildet sich Salicylaldehydtriacetat (S. 45), das bei der Destillation in Acetylsalicylaldehyd $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ übergeht (BARBIER). REYCHLER (*Bl.* [3] **17**, 516) erhielt durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 180° und Destillation des Reaktionsproduktes Cumarin. Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man o-Acetoxy-zimtsäure (Acetyl-o-cumarsäure) (TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 284) und Cumarin (Syst. No. 2464) (PERKIN, *B.* **8**, 1599; TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 284). Läßt man Natriumsalicylaldehyd in Äther mit Essigsäureanhydrid stehen, so bildet sich Acetylsalicylaldehyd (PERKIN, *A.* **148**, 203). Durch Kochen von Natriumsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid erhält man Cumarin (PERKIN, *A.* **147**, 230; vgl. FITTIG, *Z.* **1868**, 595; FITTIG, BIEBER, *A.* **153**, 359). Acetylchlorid gibt mit Salicylaldehyd Anhydrodisalicylaldehyd (S. 41) (PERKIN, *A.* **145**, 299; ZWENGER, *A. Spl.* **8**, 42) neben Acetylsalicylaldehyd (RIVALS, *C. r.* **124**, 369). Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Chloressigsäure und 2 Mol.-Gew. NaOH in wäßr. Lösung erhält man o-Aldehydophenoxyessigsäure (RÖSSING, *B.* **17**, 2990; CAJAR, *B.* **31**, 2809). Durch Erhitzen von Acetamid mit Salicylaldehyd und Natriumacetat erhält man Salicylalacetamid (S. 47) (CEBRIAN, *B.* **31**, 1596; TITHERLEY, MARPLES, *Soc.* **93**, 1934). Salicylaldehyd liefert mit α-Brom-propionsäureester bei Gegenwart von Zink einen Ester, bei dessen Destillation 3-Methyl-cumarin $C_6H_4<\begin{matrix}CH=C\cdot CH_3\\ O\text{——}CO\end{matrix}$ entsteht (BAIDAKOWSKI, Ж. **37**, 902; *C.* **1906** I, 350). Einw. von Benzoylnitrat auf Salicylaldehyd s. bei Nitrierung. Benzoylchlorid wirkt auf Salicylaldehyd unter Bildung von Anhydrodisalicylaldehyd ein (CAHOURS, *C. r.* **32**, 62; *A.* **78**, 228). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf wasserfreien Natriumsalicylaldehyd erhält man Benzoylsalicylaldehyd $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (Syst. No. 905) (PERKIN, *A.* **145**, 297). Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Benzamid und entwässertem Natriumacetat entstehen ein acetonlösliches Salicylalbenzamid $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 916) (TITHERLEY, MARPLES, *Soc.* **93**, 1933) und ein acetonunlösliches Isomeres (Syst. No. 916) (TITH., MA., *Soc.* **93**, 1934, 1939; vgl. CEBRIAN, *B.* **31**, 1593, 1603). Leitet man HCl in die siedende benzolische Lösung von Salicylaldehyd und Benzamid, so entsteht [2-Benzoyloxy-benzal]-bis-benzamid $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (TITH., MA., *Soc.* **93**, 1940). Benzenylamidoxim gibt bei gelindem Erwärmen mit der äquimolekularen Menge Salicylaldehyd 3-Phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol-dihydrid $HO\cdot C_6H_4\cdot CH<\begin{matrix}O\cdot N\\ NH\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ oder $HO\cdot C_6H_4\cdot CH<\begin{matrix}O\cdot NH\\ N\end{matrix}>C\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4514) (ZIMMER, *B.* **22**, 3146). Erhitzt man Salicylaldehyd mit Phenylessigsäure im Druckrohr 10 Stdn. auf 275°, so erhält man 3-Phenyl-cumarin (Syst. No. 2468) (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 179). Auch durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid gewinnt man 3-Phenyl-cumarin und daneben 2-Acetoxy-α-phenyl-zimtsäure (Syst. No. 1090) (OGLIALORO, *G.* **9**, 428; *J.* **1879**, 731). p-Nitro-phenylessigsäureäthylester kondensiert sich mit Salicylaldehyd beim Erhitzen unter Zusatz von etwas Piperidin auf ca. 150° zu 3-[4-Nitro-phenyl]-cumarin (BORSCHE, *B.* **42**, 3598). Salicylaldehyd vereinigt sich mit Benzylcyanid in alkoh.-alkal. Lösung zu 2-Oxy-α-phenyl-zimtsäure-nitril (BORSCHE, STREITBERGER, *B.* **37**, 3163). Gibt beim Erhitzen mit Benzylcyanid auf 240° 3-Phenyl-cumarin (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 194). Liefert beim Erhitzen mit Phenylchloressigsäure und alkoh.-wäßr. Natronlauge auf 195° im Druckrohr 2-Phenyl-cumaron (STOERMER, REUTER, *B.* **36**, 3981). Reagiert mit Oxamidsäurehydrazid unter Bildung von Oxamidsäure-salicylalhydrazid (S. 51) (KERP, UNGER, *B.* **30**, 590). Beim Erhitzen von Rubeanwasserstoff (Bd. II, S. 565) mit 3 Tln. Salicylaldehyd erhält man die Verbindung $HO\cdot C_6H_4\cdot CH<\begin{matrix}S\\ N\end{matrix}>C\cdot C<\begin{matrix}S\\ N\end{matrix}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 4638) (EPHRAIM, *B.* **24**, 1028). Erwärmt

man Malonsäure mit Salicylaldehyd in Eisessig (STUART, *Soc.* **49**, 366) oder in Gegenwart von Anilin (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2618; D. R. P. 97735; *C.* **1898** II, 695) oder von wenig salzsaurem Anilin (KNOEV., D. R. P. 161171; *C.* **1905** II, 179) oder von etwas Piperidin (KNOEV., D. R. P. 164296; *C.* **1905** II, 1702) auf dem Wasserbade, so erhält man Cumarin-carbonsäure-(3) $C_6H_4<\begin{matrix}CH:C\cdot CO_2H\\ O-CO\end{matrix}$. Malonsäureester kondensiert sich in Gegenwart von Piperidin oder Ammoniak mit Salicylaldehyd zum Äthylester der Cumarin-carbonsäure-(3) (KNOEV., *B.* **31**, 2593; D. R. P. 97734; *C.* **1898** II, 695). Malonamid gibt beim Erhitzen mit Salicylaldehyd das Amid der Cumarin-carbonsäure-(3) (MERCK, D. R. P. 172724; *C.* **1906** II, 724). Salicylaldehyd kondensiert sich mit Cyanessigsäure in wäßr.-alkal. Lösung zu Salicylal-cyanessigsäure (Syst. No. 1145) (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 189252; *C.* **1908** I, 74). Bei der Reaktion zwischen Cyanessigester und Salicylaldehyd in Alkohol in Gegenwart von etwas Natriumäthylat (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 20), oder etwas Piperidin (KNOEVENAGEL, ARNOT, *B.* **37**, 4496) entsteht Salicylal-bis-cyanessigsäureäthylester. Salicylaldehyd reagiert mit Malonitril bei Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung unter Bildung von Salicylalmalonitril (Syst. No. 1145) (HINRICHSEN, LOHSE, *A.* **336**, 344). Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium in Gegenwart von Essigsäureanhydrid unter Druck auf 140° entsteht Dicumarin $\left[C_6H_4<\begin{matrix}O-CO\\ CH:C-\end{matrix}\right]_2$ (Syst. No. 2770) (DYSON, *Soc.* **51**, 62; FITTIG, DYSON, *A.* **255**, 275). Succinylchlorid gibt mit Salicylaldehyd Anhydrodisalicylaldehyd (PERKIN, *A.* **145**, 300).

Die Einw. von Chlorkohlensäureäthylester auf Natriumsalicylaldehyd in Benzolsuspension führt zum Kohlensäure-äthylester-[2-formyl-phenylester] (CAJAR, *B.* **31**, 2804). Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Salicylaldehyd in 12%iger Natronlauge entsteht Kohlensäure-bis-[2-formyl-phenyl]-ester (EINHORN, HAAS, *B.* **38**, 3631). Phosgen gibt mit Salicylaldehyd in heißer wäßr. Pyridinlösung Anhydrodisalicylaldehyd (EINHORN, HAAS, *B.* **38**, 3630). Diese Verbindung entsteht auch aus Carbamidsäurechlorid und Salicylaldehyd (GATTERMANN, *A.* **244**, 46). Einw. von Chlorcyan auf das Kupfersalz des Salicylaldehyds: SCHIFF, *A.* **150**, 199. Einw. von Bromcyan auf das Kaliumsalz des Salicylaldehyds: CAHOURS, *A.* **108**, 319. Salicylaldehyd liefert mit einer wäßr. Harnstofflösung Salicylaldehyd-diureid (S. 48); bei Einw. von Salicylaldehyd auf Harnstoff bei dessen Schmelzpunkt entsteht Disalicylaldehydtriureid (neben etwas Hydrosalicylamid) (SCHIFF, *A.* **151**, 200). Salicylaldehyd reagiert mit einer aus Kaliumcyanat und salzsaurem Hydroxylamin in eiskaltem Wasser hergestellten (Isohydroxylharnstoff enthaltenden) Lösung unter Bildung von N-Carbaminyl-isosalicylaldoxim (Salicylalcarbamidoxim; Syst. No. 4221) (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 41). Beim Schütteln von Salicylaldehyd mit wäßr. Semicarbazidlösung erhält man das Semicarbazon des Salicylaldehyds (BORSCHE, *B.* **34**, 4299). Tropft man zu einer alkoh. Lösung von Salicylaldehyd eine wäßr. Lösung von salzsaurem Thiosemicarbazid, so entsteht das Thiosemicarbazon des Salicylaldehyds (BORSCHE, *B.* **35**, 2603). Schüttelt man eine warme Lösung von 11 g Aminoguanidinnitrat mit 9,5 g Salicylaldehyd unter Zusatz von konz. Kalilauge, so erhält man Salicylal-aminoguanidin (S. 52) (WEDEKIND, *B.* **31**, 945, 2353). Versetzt man ein Gemisch von Salicylaldehyd und Thioglykolsäure mit etwas $ZnCl_2$, so erhält man Salicylal-bis-thioglykolsäure (S. 57) (BONGARTZ, *B.* **21**, 480). Phenylsulfon-essigsäureäthylester liefert mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat 3-Phenylsulfon-cumarin (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 644). Eben dieses erhält man auf gleichem Wege aus Phenylsulfon-essigsäureamid und Salicylaldehyd (TROEGER, LUX, *Ar.* **247**, 643). Phenylsulfon-essigsäurenitril reagiert mit Salicylaldehyd in wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas Natronlauge unter Bildung von 2-Oxy-α-phenylsulfon-zimtsäure-nitril $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CN$ (Syst. No. 1112) (TROEGER, PROCHNOW, *J. pr.* [2] **78**, 126). Salicylaldehyd gibt beim Erwärmen mit Methylphloroglucincarbonsäure, Eisessig und konz. Salzsäure das salzsaure Salz des 1-Oxy-2 oder 4-methyl-fluorons (Syst. No. 2514) (SCHREIER, WENZEL, *M.* **25**, 312).

Aus Acetessigester und der gleichmolekularen Menge Salicylaldehyd entsteht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (RAP, *G.* **27** II, 498) oder in Gegenwart von etwas Piperidin bei niederer Temperatur (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 732) 3-Acetyl-cumarin (Syst. No. 2480). Acetessigsäure-äthylester-oxim kondensiert sich mit Salicylaldehyd in Gegenwart von konz. Salzsäure zu 3-Methyl-4-salicylal-isoxazolon-(5) $\begin{matrix}HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C\text{———}C\cdot CH_3\\ OC-O-N\end{matrix}$ (Syst. No. 4300) (SCHIFF, BETTI, *B.* **30**, 1340). Beim Kochen gleichmolekularer Mengen Salicylaldehyd, Acetessigester und Harnstoff in absol. Alkohol erhält man die Verbindung $OC<\begin{matrix}NH\text{———}C(CH_3)\\ NH\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\end{matrix}>C\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3702) (BIGINELLI, *G.* **23** I, 374; vgl. *B.* **24**, 2962). Beim Kochen von Salicylaldehyd mit Diacetonitril

(Bd. III, S. 660) in Eisessig erhält man 2.6-Dimethyl-4-[2-oxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridin-dihydrid-(1.4) (Syst. No. 3362) und die Verbindung $C_{18}H_{14}O_2N_2$ (S. 42); letztere entsteht ausschließlich, wenn man die Komponenten in alkoh. Lösung bei Zimmertemperatur stehen läßt (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 138). Versetzt man Benzoylessigester und Salicylaldehyd unter guter Kühlung mit etwas Piperidin, so erhält man 3-Benzoyl-cumarin (KNOEVENAGEL, ARNOT, *B.* **37**, 4497). Oxalessigester verbindet sich mit Salicylaldehyd beim Sättigen mit HCl oder in Gegenwart von Piperidin oder Diäthylamin zu Salicylal-oxalessigester $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1456) (BLAISE, GAULT, *C. r.* **142**, 452; GAULT, *Bl.* [3] **35**, 1273). Salicylaldehyd kondensiert sich mit Oxalessigester und Ammoniak zu 4.5-Dioxo-2-[2-oxy-phenyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester $\begin{matrix} OC\text{——}CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \\ OC\cdot NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot OH \end{matrix}$ (Syst. No. 3372) (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **138**, 979; *A. ch.* [8] **12**, 29). Kondensiert man Salicylaldehyd mit der gleichmolekularen Menge Acetondicarbonsäureester mittels etwas Piperidins, so erhält man die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix} O\text{—}CO \\ CH:C\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 2620); wendet man die halbmolekulare Menge Acetondicarbonsäureester an, so entsteht die Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix} O\text{—}CO \quad OC\text{—}O \\ CH:C\cdot CO\cdot C:CH \end{matrix}>C_6H_4$ (Syst. No. 2790) (KNOEVENAGEL, LANGENSIEPEN, *B.* **37**, 4492).

Einwirkung von Benzolsulfhydroxamsäure auf Salicylaldehyd s. S. 33.

Einwirkung von Aminen, Hydroxylaminen, Hydrazinen, Diazoverbindungen. Salicylaldehyd reagiert mit Methylamin unter Bildung von Salicylal-methylamin (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **21**, 1553). Beim Erwärmen von Salicylaldehyd mit Anilin entsteht Salicylal-anilin $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1604) (SCHISCHKOW, *A.* **104**, 373; SCHIFF, *A.* **150**, 194). Salicylaldehyd kondensiert sich in Gegenwart von Salzsäure mit Anilin zu dem salzsauren Salz des N-[2.α-Dioxy-benzyl]-anilins (DIMROTH, ZÖPPRITZ, *B.* **35**, 990). Bei längerem Erhitzen von Salicylaldehyd mit Anilinsulfat und $ZnCl_2$ auf 110—120° entsteht 2-Oxy-4′.4″-diamino-triphenylmethan (Syst. No. 1864) (RENOUF, *B.* **16**, 1307). MÖHLAU (*B.* **19**, 2452) erhielt beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Anilin und $ZnCl_2$ auf 260° auch sehr geringe Mengen Acridin (Syst. No. 3088). Über die Produkte der Einw. von Anilin und schwefliger Säure auf Salicylaldehyd vgl.: EIBNER, *A.* **316**, 142; SPERONI, *A.* **325**, 359; *G.* **33** I, 125; s. auch KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076, 4081. Läßt man wasserfreie Blausäure auf ein Gemisch von Salicylaldehyd und Anilin einwirken, so erhält man 2-Oxy-α-anilino-phenylessigsäure-nitril (Syst. No. 1911) (HAARMANN, *B.* **6**, 339). Mischt man gleichmolekulare Mengen von Salicylaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin in alkoh. Lösung unter Kühlung und erhitzt schließlich auf dem Wasserbade, so erhält man 2-[2-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3344) (DOEBNER, *A.* **249**, 100). Salicylaldehyd gibt mit Phenylbrenztraubensäure und Anilin beim Erhitzen in Alkohol 4.5-Dioxo-1.3-diphenyl-2-[2-oxy-phenyl]-pyrrolidin (Syst. No. 3240) (BORSCHE, *B.* **42**, 4079). Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade entsteht 2-Oxy-4′.4″-bis-dimethylamino-triphenylmethan (O. FISCHER, *B.* **14**, 2522). Salicylaldehyd reagiert mit Monoäthylanilin unter Bildung von Salicylal-bis-äthylanilin $HO\cdot C_6H_4\cdot CH[N(C_2H_5)(C_6H_5)]_2$ (Syst. No. 1604) (SCHIFF, *A.* **150**, 195). N.N′-Diphenyl-äthylendiamin $C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5$ liefert beim Erhitzen mit der gleichmolekularen Menge Salicylaldehyd auf 110° 1.3-Diphenyl-2-[2-oxy-phenyl]-glyoxalintetrahydrid (Syst. No. 3508) (MOOS, *B.* **20**, 733). Beim Erhitzen gleichmolekularer Mengen Salicylaldehyd, Brenztraubensäure und β-Naphthylamin in alkoh. Lösung entsteht die [2-Oxy-phenyl]-benzochinolin-carbonsäure nebenstehender Formel (Syst. No. 3344) (DOEBNER, *B.* **27**, 2029). Bei der Einw. von Salicylaldehyd auf N-Methyl-o-phenylendiamin entsteht N-Methyl-N′-salicylal-o-phenylendiamin $CH_3\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 1748) (vielleicht auch als 1-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol-dihydrid-(2.3) $C_6H_4<\begin{matrix} NH \\ N(CH_3) \end{matrix}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ aufzufassen), welches sich schon beim wiederholten Umkrystallisieren aus Alkohol zu 1-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3513) oxydiert (O. FISCHER, *B.* **25**, 2843; vgl. auch O. FI., *B.* **25**, 2826 ff.). Mit N.N′-Dimethyl-o-phenylendiamin reagiert Salicylaldehyd unter Bildung von 1.3-Dimethyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol-dihydrid-(2.3) (Syst. No. 3512) (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **34**, 4203). Erhitzt man 1 Mol.-Gew. 3.4-Diamino-toluol mit 2 Mol.-Gew. Salicylaldehyd auf 108—110°, so erhält man eine Verbindung $C_{28}H_{22}O_3N_2$ (?) (s. bei 3.4-Diamino-toluol, Syst. No. 1778); erhitzt man 1 Tl. 3.4-Diamino-toluol mit 1,5—2 Tln. Salicylaldehyd 18 Stdn. auf 135°, so entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{35}H_{32}O_3N_4$ („Azurin“) (s. bei 3.4-Diamino-toluol, Syst. No. 1778) (LADENBURG, *B.* **11**, 597). Durch Kondensation von Salicylaldehyd mit 3-Amino-4-methylamino-toluol wurde (wohl unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes) 1.5-Dimethyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol (Syst.

[Formel: Benzochinolin-Gerüst mit CO_2H und $\cdot C_6H_4\cdot OH$ am N-haltigen Ring]

No. 3513) erhalten (O. FISCHER, *B.* **26**, 197). Aus N-[2-Benzylamino-benzyl]-anilin und Salicylaldehyd erhält man beim Erwärmen 3-Phenyl-2-[2-oxyphenyl]-1-benzyl-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3512) (BUSCH, RÖGGLEN, *B.* **27**, 3244). Gibt man Salicylaldehyd zur alkoh. Lösung von Bis-[2-amino-benzyl]-amin, so erhält man 2-[2-Oxy-phenyl]-3-[2-amino-benzyl]-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3512) (BUSCH, BIRK, LEHRMANN, *J. pr.* [2] **55**, 369).

Salicylaldehyd gibt mit p-Amino-phenol in verd. Essigsäure 4-Salicylalamino-phenol (HAEGELE, *B.* **25**, 2753). Analoge Verbindungen entstehen mit p-Anisidin und p-Phenetidin (ROOS, D. R. P. 79814; *Frdl.* **4**, 1182). Beim Erwärmen von Salicylaldehyd mit dem Natriumsalz des N-Phenyl-N-acetyl-glycins und Essigsäureanhydrid erhält man 3-[Phenyl-acetyl-amino]-cumarin $C_6H_4\langle{}^{O-CO}_{CH:C\cdot N(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3}$ (Syst. No. 2643) (REBUFFAT, *G.* **19**, 57). REBUFATT (*G.* **19**, 49; vgl. ERLENMEYER jun., STADLIN, *A.* **337**, 287) erhielt bei ca. $^1/_2$-stdg. Erhitzen gleichmolekularer Mengen von hippursaurem Natrium, Salicylaldehyd und Essigsäureanhydrid α-Benzoylimino-β-[2-oxy-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1403). Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Hippursäure, Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat erhält man das Acetat des 5-Oxo-2-phenyl-4-salicylal-oxazol-dihydrids $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot N:C\cdot C_6H_5$ / $OC-O$ (Syst. No. 4300) neben 3-Benzoylimino-cumarin-dihydrid-(3.4) (3-Benzoylamino-cumarin, Syst. No. 2479) (ERLENMEYER jun., STADLIN, *A.* **337**, 290; vgl. REBUFFAT, *G.* **19**, 45; PLÖCHL, WOLFRUM, *B.* **18**, 1184). Salicylaldehyd liefert mit 4-Amino-benzoesäure-äthylester in alkoh. Lösung 4-Salicylalamino-benzoesäure-äthylester in einer gelben und einer roten Modifikation (Syst. No. 1905) (MANCHOT, FURLONG, *B.* **42**, 3031, 4385).

Einw. von Benzylhydroxylamin auf Salicylaldehyd s. bei Einw. von Hydroxylamin, S. 33.

Salicylaldehyd gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol oder in Ligroin-Äther α-Salicylalphenylhydrazin (F: 143–144°) (Syst. No. 1985) und geringere Mengen β-Salicylalphenylhydrazin (F: 104–105°) (RÖSSING, *B.* **17**, 3004; BILTZ, *B.* **27**, 2289).

Läßt man Benzoldiazoniumchloridlösung zu einer möglichst konz. Lösung von Salicylaldehyd in der gerade ausreichenden Menge Natronlauge fließen, so erhält man 5-Benzolazo-salicylaldehyd (Syst. No. 2137) (TUMMELEY, *A.* **251**, 182).

Einwirkung von heterocyclischen Verbindungen. 3-Oxy-cumaron (Syst. No. 2385) kondensiert sich mit Salicylaldehyd beim Erhitzen in alkoh. Lösung bei Gegenwart von konz. Salzsäure zu 3-Oxo-2-salicylal-cumaran $C_6H_4<{}^{CO}_{O}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 2515) (STOERMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3178). Analog verläuft die Reaktion mit 3-Oxy-thionaphthen (FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 350). 2-Bromacetyl-cumaron $C_6H_4<{}^{O}_{CH}>C\cdot CO\cdot CH_2Br$ reagiert mit Natrium-salicylaldehyd unter Bildung von Di-cumaronyl-(2)-keton $C_6H_4<{}^{O}_{CH}>C\cdot CO\cdot C<{}^{O}_{CH}>C_6H_4$ (Syst. No. 2749) (STOERMER, *A.* **312**, 332). Salicylaldehyd verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Piperidin zu Salicylal-dipiperidin $(C_5H_{10}N)_2CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (KNOEVENAGEL, ARNOT, *B.* **37**, 4498). Durch Einw. von Piperidin, Kaliumcyanid und Natriumdisulfitlösung auf Salicylaldehyd erhält man Piperidino-[2-oxy-phenyl]-acetonitril $C_5H_{10}N\cdot CH(CN)\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 3038) (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4086). Salicylaldehyd gibt beim Erhitzen mit 2-Methylpyridin und Wasser auf 140° im Druckrohr 2-[2-Oxy-styryl]-pyridin (Syst. No. 3116) (BUTTER, *B.* **23**, 2697). Beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyridin mit Salicylaldehyd und einer Spur $ZnCl_2$ auf 180–190° erhält man 2-Methyl-5-[2-oxy-styryl]-pyridin (Syst. No. 3116) (BRAMSCH, *B.* **42**, 1196). Läßt man äquimolekulare Mengen Salicylaldehyd und 2-Methylindol in alkoh. Salzsäure einwirken, so entsteht 2-Methyl-3-salicylal-indolenin $C_6H_4<{}^{C(:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)}_{N}>C\cdot CH_3$ (Syst. No. 3118) (FREUND, LEBACH, *B.* **38**, 2650). Salicylaldehyd gibt mit 2 Mol.-Gew. 2-Methyl-indol in Gegenwart von alkoh. Salzsäure (FREUND, LEBACH, *B.* **38**, 2650) oder beim Erhitzen auf 130–140° (RENZ, LOEW, *B.* **36**, 4328) Salicylal-bis-[2-methyl-indolyl]-methan $C_6H_4<{}^{C\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot C}_{NH}>C\cdot CH_3\ CH_3\cdot C<{}_{NH}>C_6H_4$ (Syst. No. 3519). Chinaldin gibt beim Erwärmen mit der gleichmolekularen Menge Salicylaldehyd und etwas $ZnCl_2$ 2-[2-Oxy-styryl]-chinolin (Syst. No. 3119) (DZIERZGOWSKI, *B.* **27**, 1980). Salicylaldehyd reagiert mit Oxindol in siedender alkoh. Lösung in Gegenwart von Spuren Piperidin unter Bildung von 2-Oxo-3-salicylal-indolin (Syst. No. 3239) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133; *Bl.* [4] **5**, 1038). Mit 2.5-Dimethyl-pyrazin und etwas $ZnCl_2$ entsteht aus Salicylaldehyd bei 170–180° im Rohr 2-Methyl-5-[2-oxy-styryl]-pyrazin (FRANKE, *B.* **38**, 3727). Salicylaldehyd gibt beim

Erhitzen mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) in alkoh. Lösung Salicylal-bis-[3-methyl-1-phenyl]-pyrazolon $\left[C_6H_5\cdot N\left\langle\begin{matrix}CO\cdot CH--\\N:C\cdot CH_3\end{matrix}\right.\right]_2 CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 4172) (BETTI, MUNDICI, *G.* **36** I, 186). Erhitzt man 2.3-Dimethyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (Antipyrin) mit dem $1^3/_4$-fachen der theoretischen Menge Salicylaldehyd unter Zusatz von Wasser im Druckrohr auf 120°, so erhält man Salicylal-di-antipyrin (Syst. No. 4172) (SCHUFTAN, *B.* **28**, 1187). Barbitursäure gibt beim Erhitzen mit Salicylaldehyd in heißer wäßr. Lösung Salicylal-di-barbitursäure $\left[OC\left\langle\begin{matrix}NH\cdot CO\\NH\cdot CO\end{matrix}\right\rangle CH\right]_2 CH\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 4172) (CONRAD, REINBACH, *B.* **34**, 1343). 4-Amino-1.2.4-triazol gibt mit Salicylaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von etwas Piperidin 4-Salicylalamino-1.2.4-triazol (Syst. No. 3798) (RUHEMANN, MERRIMAN, *Soc.* **87**, 1775). Analog reagiert 4-Amino-3.5-dimethyl-1.2.4-triazol (RUHEMANN, *Soc.* **89**, 1271). Salicylaldehyd gibt beim Erhitzen mit 4-Amino-urazol (Syst. No. 3888) 4-Salicylalamino-urazol (PURGOTTI, VIGANÒ, *G.* **31** II, 558). 5-Oxo-3-phenyl-isoxazolin kondensiert sich mit Salicylaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Piperidin zu 5-Oxo-3-phenyl-4-salicylal-isoxazolin (Syst. No. 4300) (WAHL, A. MEYER, *C. r.* **146**, 639; *Bl.* [4] **3**, 953). Salicylaldehyd gibt mit Senfölessigsäure $\begin{matrix}H_2C-S\\OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 4298) in alkoh.-wäßr. Lösung bei Gegenwart von NaOH 2.4-Dioxo-5-salicylal-thiazolidin $\begin{matrix}HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C--S\\OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (Syst. No. 4300) (ZIPSER, *M.* **23**, 965). Ähnlich verläuft die Reaktion mit Pseudothiohydantoin $\begin{matrix}H_2C-S\\OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C:NH$ (ZI., *M.* **23**, 963), mit Diphenylpseudothiohydantoin $\begin{matrix}H_2C-S\\OC\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>\!C:N\cdot C_6H_5$ (ANDREASCH, ZI., *M.* **24**, 516), mit Rhodanin $\begin{matrix}H_2C-S\\OC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CS$ (ZI., *M.* **23**, 960; BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 39; *G.* **36** II, 136), mit N-Äthyl-rhodanin (AND., ZI., *M.* **25**, 174), N-Allyl-rhodanin (AND., ZI., *M.* **24**, 508) und mit N-Phenyl-rhodanin (AND., ZI., *M.* **25**, 165).

Biochemisches Verhalten.

Salicylaldehyd wirkt stark reizend auf die Schleimhäute (WÖHLER, FRERICHS, *A.* **65**, 336). Er hemmt die Entwicklung von Fäulnisbakterien und tötet sie bei Verwendung ausreichender Mengen (SALKOWSKI, *C.* **1899** II, 674). Salicylaldehyd ruft bei interner Verabreichung bei Hunden hauptsächlich paralytische Erscheinungen hervor (MODICA, *C.* **1897** II, 500). Weiteres über das physiologische Verhalten des Salicylaldehyds s. bei THIELE in ABDERHALDENS Biochemischem Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 825. Über Oxydation von Salicylaldehyd durch Kalbsleberauszug s. bei Oxydation, S. 32.

Verwendung.

Salicylaldehyd dient im großen zur Fabrikation von Cumarin.

Farbenreaktionen.

Die wäßr. Lösung von Salicylaldehyd färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett (PIRIA, *A.* **30**, 155). Salicylaldehyd gibt mit fuchsinschwefliger Säure eine rotviolette Färbung (J. G. SCHMIDT, *B.* **14**, 1849). Gibt mit Phloroglucin-Salzsäure eine rote Farbenreaktion (HARTWICH, WINCKEL, *Ar.* **242**, 464). Über Farbenreaktion mit Fuselöl s. bei diesem, Bd. I, S. 399.

Salze des Salicylaldehyds.

Zur Konstitution der Salze s. S. 32. — $NH_4C_7H_5O_2$. *B.* Durch Einw. von gasförmigem Ammoniak auf Salicylaldehyd (HERZFELD, *B.* **10**, 1270; vgl. ETTLING, *A.* **29**, 310; **35**, 261) in Äther-, Toluol- oder Ligroinlösung (HANTZSCH, *B.* **39**, 3089). Farblos (HA.). F: 85° (HA.). Unlöslich in Äther und Toluol, farblos löslich in Chloroform (HA.). In flüssigem Ammoniak intensiv gelb löslich (HA.). Geht in alkoh. Lösung beim Stehen oder gelindem Erwärmen (E.), sowie bei längerem Verweilen in NH_3-Atmosphäre (HA.) in Hydrosalicylamid über. — $NaC_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd in Äther mit $^1/_2$ Mol.-Gew. (aber auch mit einem Überschuß) Natriumäthylat (HA., *B.* **39**, 3089). Farbloser Niederschlag. Wird durch Wasser gelb. — $NaC_7H_5O_2 + C_7H_6O_2 + {^1/_2}H_2O$. *B.* Aus Salicylaldehyd, gelöst in 50%igem Alkohol, mit Natronlauge (ETTLING, *A.* **35**, 252). Weiße Nadeln. Wird auch bei 140° nicht gelb. — $NaC_7H_5O_2 + C_7H_6O_2 + {^1/_2}H_2O$. *B.* Aus dem wasserfreien sauren Salz (s. o.) durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol oder Wasser (HANTZSCH, *B.* **39**, 3090). Gelbe Blättchen. — $NaC_7H_5O_2$. *B.* Durch Zufügen von im 30-fachen Vol.

absol. Alkohol gelöstem Salicylaldehyd (50 g) zu einer absol.-alkoh. Natriumäthylatlösung (aus 9,4 g Na) (CAJAR, *B.* **31**, 2804). Hellgelbes Pulver. Schwärzt sich leicht an feuchter Luft. — $KC_7H_5O_2 + C_7H_6O_2$. *B.* Aus dem neutralen Kaliumsalz durch Zusatz von Salicylaldehyd zur alkoh. Lösung (ETTLING, *A.* **35**, 250). Durch Fällung einer äther. Lösung von Salicylaldehyd mit etwas weniger als $^1/_2$ Mol.-Gew. Kaliumäthylat (HA., *B.* **39**, 3089). Farblos (E.; HA.). — $KC_7H_5O_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 1 Mol.-Gew. Kaliumäthylat in Wasser oder Alkohol (HA., *B.* **39**, 3090). Gelb (HA.). Fluoresciert fest und in Lösungen in Wasser, Alkohol und Aceton (KAUFFMANN, *B.* **40**, 846). — $KC_7H_5O_2 + H_2O$. *B.* Aus Salicylaldehyd, gelöst im 3-fachen Vol. $50^0/_0$igem Alkohol, mit Kalilauge (ETTLING, *A.* **35**, 250). Aus Salicylaldehyd mit sehr konz. Kalilauge (ca. 45° Bé) (PIRIA, *A.* **30**, 161). Wärmetönung dieser Reaktion: RIVALS, *C. r.* **124**, 368; *A. ch.* [7] **12**, 559. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Wird im feuchten Zustande an der Luft bald schwarz (P.). Leicht löslich in Wasser (P.). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 556. — $Cu(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von Salicylaldehyd mit einer wäßr. Lösung von neutralem Kupferacetat (ETTLING, *A.* **35**, 254). Bräunlichgrüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $Ba(C_7H_5O_2)_2 + 2H_2O$. *B.* Aus dem neutralen Kaliumsalz des Salicylaldehyds mit Bariumchlorid (PIRIA, *A.* **30**, 163). Durch Sättigen einer heißen Bariumhydroxydlösung mit Salicylaldehyd (P.). Gelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser. — $Cl_2Al \cdot C_7H_5O_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und $AlCl_3$ in CS_2 (PERRIER, *Bl.* [3] **15**, 1184). Gelbliches Pulver. Wasser scheidet Salicylaldehyd ab. — $[(C_7H_5O_2)_3Ti]_2TiCl_6$. *B.* Aus Salicylaldehyd mit $TiCl_4$ in Eisessiglösung (DILTHEY, SCHUMACHER, *A.* **344**, 338). Krystalle. Zersetzlich. — $Cl_2Zr(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und $ZrCl_4$ in siedendem wasserfreiem Chloroform (ROSENHEIM, HERTZMANN, *B.* **40**, 811). Eigelbe Krystalle. — $Cl_3Th \cdot C_7H_5O_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und $ThCl_4$ (ROSENHEIM, SAMTER, DAVIDSOHN, *Z. a. Ch.* **35**, 451). Weiße Kryställchen. — $HO \cdot Pb \cdot C_7H_5O_2$. *B.* Durch Versetzen einer wäßr. oder alkoh. Lösung von Salicylaldehyd mit Bleizucker und NH_3 (ETTLING, *A.* **35**, 253). Gelber Niederschlag. Wird nach einiger Zeit körnig. — $O_2Mo(C_7H_5O_2)_2$. *B.* Aus $MoO_3 + 2H_2O$ und Salicylaldehyd in siedendem Alkohol (RO., BERTHEIM, *Z. a. Ch.* **34**, 440). Gelbe Prismen. Unlöslich in kaltem Wasser. Wird durch siedendes Wasser unter Abscheidung von Aldehyd zersetzt. — $Fe(C_7H_5O_2)_3$. *B.* Aus Salicylaldehyd, gelöst in 1 Mol.-Gew. $10^0/_0$iger Kalilauge, mit $FeCl_3$-Lösung (HOPFGARTNER, *M.* **29**, 709). Dunkelbraune, fast schwarze Prismen (aus Xylol). Leicht löslich in Chloroform mit dunkelrotbrauner Farbe. Löslich in Xylol unter teilweiser Zersetzung. Zersetzt sich mit Alkohol und Wasser. — Verbindungen von Salicylaldehyd mit saurem trichloressigsaurem Kalium. $2C_7H_6O_2 + CCl_3 \cdot CO_2K + CCl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus Salicylaldehyd und saurem trichloressigsaurem Kalium in der Wärme (KOBOSEW, Ж. **35**, 660; *C.* **1903** II, 1238). Krystalle. F: 38°. — $3C_7H_6O_2 + 2CCl_3 \cdot CO_2K + 2CCl_3 \cdot CO_2H$. *B.* Aus der vorangegangenen Verbindung durch Waschen mit Ligroin (K.). F: 41°.

Umwandlungsprodukte des Salicylaldehyds, deren Konstitution nicht bekannt ist.

Verbindung $C_{14}H_{14}O_5$ („α-Salylsäure"). *B.* Hatte sich neben sehr wenig „β-Salylsäure" (s. u.) bei 12-jährigem Stehen von Salicylaldehyd unter Wasser gebildet. Das Produkt wurde in Natron gelöst, durch CO_2 der unveränderte Salicylaldehyd abgeschieden und dann durch Schütteln mit Äther entfernt. Die wäßr. Lösung wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heißem Alkohol behandelt und das in Lösung gegangene Salz nach dem Verdampfen des Alkohols durch H_2SO_4 zerlegt. Beim Umkrystallisieren der gefällten Säuren schied sich zunächst „α-Salylsäure" ab (STÄDELER, *A. Spl.* **7**, 164). — Vierseitige Prismen oder Tafeln. F: 100—101°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Lösung in Wasser wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. — $Ag_2C_{14}H_{12}O_5$. Nadeln (aus Wasser). Löst sich reichlich in kochendem Wasser.

Verbindung $C_{21}H_{22}O_8$ („β-Salylsäure"). *B.* Hatte sich neben viel „α-Salylsäure" bei 12-jährigem Stehen von Salicylaldehyd unter Wasser gebildet. Man schüttelt das Produkt zur Zerstörung der „α-Salylsäure" mit $3^0/_0$igem Natriumamalgam, löst es in Wasser, sättigt mit CO_2 und entfernt das entstandene Saligenin durch Ausäthern. Das Filtrat extrahiert man nach dem Eindampfen mit Alkohol, dampft die Lösung ab und zersetzt den Rückstand in H_2O mit H_2SO_4 (STÄDELER, *A. Spl.* **7**, 160). — Bildet bei langsamem Anschießen breitstrahlige Krystallbüschel. F: 94—95°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine intensive violette Färbung. — $Ag_3C_{21}H_{19}O_8$. Niederschlag, ziemlich löslich in Wasser, besonders in der Wärme, und daraus in kleinen Krystallwarzen anschließend.

Anhydrodisalicylaldehyd („Disalicylaldehyd", „Parasalicyl") $C_{14}H_{10}O_3$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt (RIVALS, *C. r.* **124**, 369; *A. ch.* [7] **12**, 563). — *B.* Aus dem Kupfersalz des Salicylaldehyds durch trockne Destillation (ETTLING, *A.* **53**, 77). Aus Salicylaldehyd durch Behandlung mit dem gleichen Vol. PCl_3 auf dem Wasserbade (ZWENGER,

A. Spl. **8**, 42), mit Acetylchlorid (PERKIN, *A.* **145**, 299; Z.), Succinylchlorid (P.), Phosgen in wäßr. Pyridinlösung (EINHORN, HAAS, *B.* **38**, 3630), Carbamidsäurechlorid (GATTERMANN, *A.* **244**, 46), Benzoylchlorid (CAHOURS, *A.* **78**, 228). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (Z.), 130° (P.), 131° (EI., H.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1590,3 Cal. (R., *C. r.* **124**, 369; *A. ch.* [7] **12**, 560). Sublimiert unzersetzt (ET.). Fast unlöslich in Wasser und Kalilauge (ET.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (ET.). — Bleibt beim Kochen mit alkoh. Kali unverändert (ET.). Verbindet sich nicht mit Alkalidisulfiten (P.). Liefert mit Brom in Eisessiglösung 5-Brom- und 3.5-Dibrom-salicylaldehyd und Anhydro-bis-[5-brom-salicylaldehyd] (BRADLEY, *B.* **22**, 1135; B., DAINS, *Am.* **14**, 294). Wird von kalter konz. Schwefelsäure in Salicylaldehyd umgewandelt (B.; B., D.).

Anhydro-bis-[5-chlor-salicylaldehyd] („Dichlordisalicylaldehyd") $C_{14}H_8O_3Cl_2$ s. S. 53.

Anhydro-bis-[5-brom-salicylaldehyd] („Dibromdisalicylaldehyd") $C_{14}H_8O_3Br_2$ s. S. 55.

Anhydro-bis-[5-nitro-salicylaldehyd] („Dinitrodisalicylaldehyd") $C_{14}H_8O_7N_2$ s. S. 57.

Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$. Das Mol.-Gew. ist bestimmt (NENÇKI, STÖBER, *B.* **30**, 1772). — *B.* Bei kurzem Sieden eines Gemisches aus 3 Tln. $ZnCl_2$, 2 Tln. Eisessig und 1 Tl. Salicylaldehyd; man fällt die Lösung mit Wasser, löst den Niederschlag in ca. 2%iger Natronlauge, übersättigt die alkal. Lösung mit SO_2 und fällt dann mit Salzsäure (BOURQUIN, *B.* **17**, 502). Beim Zugeben von 1 Gew.-Tl. sublimiertem $FeCl_3$ zu 4 Gew.-Tln. Salicylaldehyd (NENCKI, STÖBER, *B.* **30**, 1772). Durch Erhitzen von Salicylal-acetamid (bezw. Oxy-methylcumarazin) (S. 47) mit konz. Kalilauge auf 150°, neben NH_3 und Essigsäure (CEBRIAN, *B.* **31**, 1601; vgl. dazu TITHERLEY, MARPLES, *Soc.* **93**, 1933). — Hellrotes, amorphes Pulver (B.). Unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, löslich in Alkohol (B.). Unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit violettroter Farbe (B.).

Acetylderivat der Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$ (s. o.), $C_{16}H_{12}O_4 = C_{14}H_9O_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man kocht 3 g der Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$ $1\frac{1}{2}$ Stdn. lang mit 12 g Essigsäureanhydrid und vermischt dann die heiß filtrierte Lösung mit dem 3-fachen Vol. absol. Alkohols (BOURQUIN, *B.* **17**, 502). — Gelbe, amorphe Masse. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht löslich in Chloroform leicht, in Alkalien.

Verbindung $C_{21}H_{20}O_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Dipropylketon mit HCl, neben 3-Äthyl-2-propyl-benzopyroxoniumchlorid (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 30). — Blättchen. F: 106—107°. Unlöslich in Alkalien und Salzsäure. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Verbindung $C_{22}H_{18}O_4N_2$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd mit etwas Cyanammonium (HAARMANN, *B.* **6**, 341). — Hellgelbe Nadeln. F. 143°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

Verbindung $C_{29}H_{21}O_3N_3$. *B.* Durch Zusammenbringen von verdampfendem trocknem Cyanammonium mit Salicylaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur (HAARMANN, *B.* **6**, 340). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und kalter Kalilauge. Zerfällt beim Kochen mit konz. Säuren oder Alkalien in NH_3, Blausäure und Salicylaldehyd.

Verbindung $C_{18}H_{14}O_2N_2$. *B.* Bei der Einw. von Diacetonitril (Bd. III, S. 660) auf Salicylaldehyd in alkoh. Lösung in der Kälte (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 139). — Krystalle (aus Alkohol). F: 179—180°. Leicht löslich in Benzol, weniger in siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol. — Gibt keine Färbung mit fuchsinschwefliger Säure und mit $FeCl_3$. Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Monoacetylderivat (farblose Krystalle aus Benzol + Ligroin; F: 170°; äußerst leicht löslich in Chloroform), durch längeres Kochen mit Eisessig und konz. Salzsäure eine Triacetylverbindung (?) (gelbe Krystalle aus Eisessig; F: 209—210°; löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Chloroform), die beide durch Kochen mit Alkohol in das Ausgangsmaterial zurückgehen.

Schwerlösliche Verbindung $(C_{19}H_{16}O_6)_x = [C_{13}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_3]_x$. *B.* Durch Kochen äquimolekularer Mengen Salicylaldehyd und Resorcin in wäßr.-alkoh. Lösung mit Schwefelsäure entsteht ein unlösliches Produkt der Zusammensetzung $(C_{13}H_{10}O_3)_x$; kocht man dieses mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so entstehen zwei isomere Triacetylverbindungen, die man durch Auskochen mit Alkohol trennt, der hauptsächlich die Verbindung vom Schmelzpunkt 270—275° (s. u.) löst (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 2736). — Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 300°. In fast allen Lösungsmitteln schwer löslich.

Leichtlösliche Verbindung $(C_{19}H_{16}O_6)_x = [C_{13}H_7(O \cdot CO \cdot CH_3)_3]_x$. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 270—275°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 2736).

Funktionelle Derivate des Salicylaldehyds.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

2-Methoxy-benzaldehyd, Salicylaldehyd-methyläther („o-Anisaldehyd") $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Salicylaldehyds mit Methyljodid und Methylalkohol im Wasserbade (PERKIN, *A.* **145**, 302; *Soc.* **55**, 550; VOSWINCKEL, *B.* **15**, 2024). Durch Kochen des Natriumsalzes des Salicylaldehyds mit überschüssigem Methyljodid in Methylalkohol bei Quecksilberabschluß unter Druck (HELL, BAUER, *B.* **36**, 1188). Durch allmählichen Zusatz von trocknem Silberoxyd zu einer Mischung von Salicylaldehyd (1 Mol.-Gew.) und Methyljodid (3 Mol.-Gew.) (IRVINE, *Soc.* **79**, 669). — *Darst.* Aus Salicylaldehyd, Dimethylsulfat und Alkalilauge (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3023; KATSCHALOWSKY, V. KOSTANECKI, *B.* **37**, 2347 Anm. 4; HELL, HOFMANN, *B.* **38**, 1676). — Prismen. Riecht nur sehr schwach (PE., *A.* **145**, 303). F: 35° (VO., *B.* **15**, 2024), 38° (KAT., V. KO., *B.* **37**, 2347 Anm. 4). Der geschmolzene und im Kältegemisch beim Reiben erstarrte Äther schmilzt bei 2,7—3°; diese Modifikation geht in Berührung mit einem Krystall der bei 35° schmelzenden Form schnell in diese über (PE., *Soc.* **55**, 550). Kp: 243—244° (korr.); Kp_{250}: 199° (korr.) (PE., *Soc.* **55**, 550); Kp: 236° (HELL, BAUER, *B.* **36**, 1188). D_4^4: 1,1445; D_{15}^{15}: 1,1354; D_{25}^{25}: 1,1287 (PE., *Soc.* **69**, 1200). Sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol und Benzol, nahezu unlöslich in Wasser (VO.). Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **95**, 1813. Magnetische Rotation: PE., *Soc.* **69**, 1243. — Wird durch Brom in 5-Brom-salicylaldehyd-methyläther übergeführt (PE., *A.* **145**, 304). Liefert beim Auflösen in rauchender Salpetersäure bei höchstens 15° 5-Nitro-salicylaldehyd-methyläther (VOSWINCKEL, *B.* **15**, 2027; SCHNELL, *B.* **17**, 1382). Gibt mit Alkalidisulfiten krystallinische Verbindungen (PE., *A.* **145**, 303). Liefert mit Stickstoffsulfid in sehr geringer Menge 2.4.6-Tris-[2-methoxy-phenyl]-1.3.5-triazin (Syst. No. 3868) (DAVIS, *Soc.* **87**, 1834). Sättigt man eine Lösung von Salicylaldehyd-methyläther in Alkohol, dem 10% konz. Salzsäure zugesetzt sind, mit H_2S, so erhält man α-Tris-thiosalicylaldehyd-methyläther neben β-Tris-thiosalicylaldehyd-methyläther (Syst. No. 2956). Letzterer entsteht ausschließlich, wenn man die Einw. des Schwefelwasserstoffes auf Salicylaldehyd-methyläther in alkoh. Salzsäure vornimmt (BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1446). Läßt man farbloses Schwefelammonium auf Salicylaldehyd-methyläther in alkoh. Lösung einwirken, so entsteht polymerer Thiosalicylaldehyd-methyläther $(C_8H_8OS)_x$ (S. 57) (BAUM., FR.). — Salicylaldehyd-methyläther gibt in äther. Lösung mit Chloroform und KOH unter Zusatz von etwas CaO Trichlormethyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI. S. 903) (LEBEDEW, Ж. **32**, 197; *C.* **1900** II, 326). Fügt man zu einer Lösung von Salicylaldehyd-methyläther in wenig Äther eine konz. Lösung von 1 Mol.-Gew. Kaliumcyanid und 1 Mol.-Gew. konz. Salzsäure unter Kühlung, so entsteht 2-Methoxy-mandelsäure-nitril (VO., *B.* **15**, 2025). Eben dieses erhält man durch Einw. von wäßr. Kaliumcyanidlösung auf die Disulfitverbindung des Salicylaldehyd-methyläthers (CZAPLICKI, V. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 828). Durch Erhitzen von Salicylaldehyd-methyläther mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat auf ca. 180° erhält man die bei 182—183° schmelzende 2-Methoxy-zimtsäure (Syst. No. 1081) (PERKIN, *Soc.* **31**, 414; *J.* **1877**, 793). Durch Erhitzen von Salicylaldehyd-methyläther mit Malonsäure und Eisessig auf 100° erhält man [2-Methoxy-benzal]-malonsäure (Syst. No. 1145) (STUART, *Soc.* **93**, 142). Mit Malonsäurediäthylester kondensiert sich Salicylaldehyd-methyläther bei Gegenwart von Piperidin zu [2-Methoxy-benzal]-malonsäure-diäthylester (KNOEVENAGEL, *B.* **31**, 2594). Die Kondensation von Salicylaldehyd-methyläther mit γ.γ-Dimethyl-, γ-Phenyl- oder γ.γ-Diphenylitaconsäureester mittels Natriumäthylats führt zu α.α-Dimethyl-δ-[2-methoxy-phenyl]-fulgensäure $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):C(CH_3)_2$, α-Phenyl-δ-[2-methoxy-phenyl]-fulgensäure bezw. α.α-Diphenyl-δ-[2-methoxy-phenyl]-fulgensäure (STOBBE, *B.* **39**, 761). Salicylaldehyd-methyläther gibt bei der Kondensation mit Glykokoll in wäßr.-alkoh. Natronlauge β-Oxy-α-[2-methoxy-benzal-amino]-β-[2-methoxy-phenyl]-propionsäure und N-[2-Methoxy-benzal]-β-oxy-α.β-bis-[2-methoxy-phenyl]-äthylamin $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (ERLENMEYER jun., BADE, *A.* **337**, 223). Läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in Methyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol überführen (KLAGES, EPPELSHEIM, *B.* **36**, 3588; PSCHORR, EINBECK, *B.* **38**, 2077). Analog verläuft die Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid (HELL, HOFMANN).

2-Äthoxy-benzaldehyd, Salicylaldehyd-äthyläther $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Salicylaldehyds durch Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol auf 135—140° (PERKIN, *A.* **145**, 306). Durch Kochen von Salicylaldehyd mit Äthyljodid und alkoh. Kali (LÖW, *M.* **12**, 396). Beim Glühen von äthyläthersalicylsaurem Calcium mit Calciumformiat (GÖTTIG, *B.* **10**, 8). — Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 6° bis 7° (P., *Soc.* **55**, 551). F: 20—22° (L.). Kp: 247—249° (P., *A.* **145**, 306); Kp_{25}: 143—147° (L.). In jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Äther (P., *A.* **145**, 306). — Reduziert alkal. Silberlösung (G.). Gibt mit Natriumdisulfit eine krystallinische Verbindung (P., *A.*

145, 306). Liefert beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol auf 130° 2-Äthoxy-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan (VOTOČEK, KRANZ, *B.* **42**, 1608).

2-[β-Brom-äthoxy]-benzaldehyd, Salicylaldehyd-[β-brom-äthyl]-äther $C_9H_9O_2Br$ $= CH_2Br\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd und Äthylenbromid im Druckrohr auf 130—140° (HELBIG, *J. pr.* [2] **77**, 365). — Krystalle. F: 52°. Kp_{11-12}: 184°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Alkohol. Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung.

2-Isobutyloxy-benzaldehyd, Salicylaldehyd-isobutyläther $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. Flüssig. Kp: 265° (BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1448).

2-[2.4.6-Trinitro-phenoxy]-benzaldehyd, Salicylaldehyd-pikryläther $C_{13}H_7O_8N_3$ $= (O_2N)_3C_6H_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd, alkoh. Natriumäthylatlösung und Pikrylchlorid (PURGOTTI, *G.* **26** II, 558). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform.

2-Benzyloxy-benzaldehyd, Salicylaldehyd-benzyläther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus Natriumsalicylaldehyd beim Erhitzen mit Benzylchlorid und Alkohol auf 120—140° (PERKIN, *A.* **148**, 24). — Prismen (aus Alkohol). F: 46° (P.). Siedet oberhalb 360° (P.). Kp_{13}: 196° (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3041). Leicht löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol, schwer in siedendem Wasser (P.). — Verbindet sich mit Natriumdisulfit (P.). Gibt beim Erhitzen mit Natrium im Wasserstoffstrom 2-Phenyl-cumaran $C_6H_4<\substack{CH_2\\O}>CH\cdot C_6H_5$ (STOERMER, REUTER, *B.* **36**, 3983).

2-Methoxymethoxy-benzaldehyd, Salicylaldehyd-methoxymethyläther, Formaldehyd-methyl-[2-formyl-phenyl]-acetal $C_9H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Chlormethyläther auf das Natriumsalz des Salicylaldehyds in alkoh. Lösung (HERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp_{760}: 255—265°; Kp_{11}: 139—140°; D^{18}: 1,1450 (H., B., D. R. P. 209608). — Geht bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung in Methyl-[2-methoxymethoxy-phenyl]-carbinol über (H., B., D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1522).

Glykosido-salicylaldehyd, Helicin $C_{13}H_{16}O_7 = C_6H_{11}O_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ und Derivate s. bei Salicin, Syst. No. 4776.

2-Acetoxy-benzaldehyd, Acetylsalicylaldehyd $C_9H_8O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Man übergießt das in wasserfreiem Äther suspendierte trockne Natriumsalz des Salicylaldehyds mit Essigsäureanhydrid und läßt das Gemenge 24 Stdn. stehen (PERKIN, *A.* **148**, 203). Bei Einw. von Acetylchlorid auf Salicylaldehyd, neben Anhydrodisalicylaldehyd (S. 41) (RIVALS, *C. r.* **124**, 369). Durch 6-stdg. Erhitzen von Salicylaldehyd, mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 180° und Destillation des entstandenen Salicylaldehydtriacetats (BARBIER, *C. r.* **90**, 37; *Bl.* [2] **33**, 53). — Krystallinische Masse. F: 37° (P.). Destilliert unter geringer Zersetzung bei ca. 253° (P.); Kp: 254—256° (B.). Sehr leicht löslich in Äther, äußerst leicht löslich in Alkohol (P.). — Wird durch alkoh. Kali rasch verseift (P.). Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (P.).

2-Butyryloxy-benzaldehyd, Butyrylsalicylaldehyd $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus Natriumsalicylaldehyd und Buttersäureanhydrid in wasserfreiem Äther bei 2—3-tägigem Stehen (PERKIN, *A.* **150**, 82). — Flüssig. Kp: 260—270°. In allen Verhältnissen mischbar mit Alkohol und Äther. — Wird von starker Kalilauge sofort verseift. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° Salicylaldehydtriacetat.

Kohlensäure-äthylester-[2-formyl-phenylester], Salicylaldehyd-O-carbonsäure-äthylester $C_{10}H_{10}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus Natriumsalicylaldehyd und Chlorameisensäureäthylester in Benzol (CAJAR, *B.* **31**, 2804). — Dickflüssiges Öl. Verursacht auf Schleimhäuten heftiges Brennen. Kp_{90}: 197°. Mit den üblichen Solvenzien, außer mit Wasser, in jedem Verhältnis mischbar. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen. Wird von $FeCl_3$ in alkoh. Lösung tief rotbraun gefärbt. Gibt mit $NaHSO_3$ eine krystallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Doppelverbindung. Die bei der Verseifung mit alkoh. Natronlauge entstehende freie Salicylaldehyd-O-carbonsäure zerfällt leicht in Salicylaldehyd und CO_2. Liefert beim Erwärmen mit Malonsäure Cumarin-carbonsäure-(3).

Kohlensäure-bis-[2-formyl-phenylester], Carbonat des Salicylaldehyds $C_{15}H_{10}O_5$ $= OHC\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Einleiten von Phosgen in eine 70—80° warme Lösung von Salicylaldehyd in 12 %iger Natronlauge (EINHORN, HAAS, *B.* **38**, 3631). — Nadeln (aus Gasolin), Rhomboeder (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 88—89°. Sehr leicht löslich in Aceton, Benzol, Essigester, Chloroform, schwer in kaltem Alkohol, Methylalkohol und

Gasolin (1 : 100). — Mit CrO_3, $KMnO_4$, H_2O_2, Ag_2O usw. entsteht Salicylsäure. Mit Natriumdisulfitlösung in Alkohol entsteht die Disulfitverbindung des Salicylaldehyds. Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin ein Dioxim. Mit Hydrazinsulfat oder salzsaurem Semicarbazid entsteht Disalicylalhydrazin. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure erhält man Salicylaldehydtriacetat.

2-Formyl-phenoxyessigsäure, o-Aldehydo-phenoxyessigsäure, Salicylaldehyd-O-essigsäure $C_9H_8O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Chloressigsäure bei Gegenwart von Natronlauge (Rössing, *B.* **17**, 2990). Aus 2-Formyl-phenoxyessigsäure-äthylester (s. u.) mit sehr verd. Natronlauge (Dumont, v. Kostanecki, *B.* **42**, 912 Anm. 3). — *Darst.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Chloressigsäure bei Gegenwart von 2 Mol.-Gew. NaOH in wäßr. Lösung (D: 1,2) (Cajar, *B.* **31**, 2809). — Gelbe Blätter (aus Wasser). F: 132° (R.). Sublimierbar. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform und Benzol (R.). Reduziert beim Erwärmen Fehlingsche Lösung (R.). Gibt bei Behandlung ihres Natriumsalzes mit Permanganatlösung 2-Carboxy-phenoxyessigsäure (R.). Liefert mit Brom 4-Brom-2-formyl-phenoxyessigsäure (S. 55) (R.). Gibt mit Natriumdisulfit eine krystallinische Doppelverbindung (R.). Liefert beim Erwärmen mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure einen normalen Methylester (s. u.) (C.). Beim Einleiten von HCl in die erwärmte äthylalkoholische Lösung entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{12}O_4$ vom Schmelzpunkt 114° (s. u.), die keinen normalen Ester vorstellt (R.; vgl. D., v. K.). Liefert bei 1½—2-stdg. gelindem Sieden mit 5—6 Tln. Essigsäureanhydrid und 3 Tln. wasserfreiem Natriumacetat die Verbindung $HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO_2H$, während durch schnelles Erhitzen mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 4—5 Tln. wasserfreiem Natriumacetat zum Sieden und ca. 3-stdg. Kochen Spaltung in CO_2 und Cumaron $C_6H_4{<}{}^{CH}_{O}{>}CH$ erfolgt (R.). — $AgC_9H_7O_4$. Nadeln (R.).

Verbindung $C_{11}H_{12}O_4$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die warme alkoh. Lösung der 2-Formyl-phenoxyessigsäure (Rössing, *B.* **17**, 2992; vgl. Cajar, *B.* **31**, 2809; Dumont, v. Kostanecki, *B.* **42**, 912 Anm. 3). — Nadeln. F: 114° (R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Chloroform und Benzol (R.).

2-Formyl-phenoxyessigsäure-methylester, Salicylaldehyd-O-essigsäuremethylester $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Formyl-phenoxyessigsäure mit 3%iger methylalkoholischer Salzsäure (Cajar, *B.* **31**, 2809). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 55—56°. — Gibt mit Hydrazinhydrat ein Azin.

2-Formyl-phenoxyessigsäure-äthylester, Salicylaldehyd-O-essigsäureäthylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$ (s. auch oben Verbindung $C_{11}H_{12}O_4$). *B.* Aus Salicylaldehyd und Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (Dumont, v. Kostanecki, *B.* **42**, 912 Anm. 3.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 47—48°. — Wird durch sehr verd. Natronlauge zur Säure verseift.

b) Derivate, die durch Veränderung der Aldehydgruppe (bezw. durch Veränderung der Aldehydgruppe und der Hydroxylgruppe) entstanden sind.

2-Methoxy-benzaldiacetat, Salicylaldehyd-methyläther-diacetat $C_{12}H_{14}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd-methyläther und Essigsäureanhydrid bei 4—5-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 150° (Perkin, *A.* **146**, 372). — Prismen. F: 75°.

2-Äthoxy-benzaldiacetat, Salicylaldehyd-äthyläther-diacetat $C_{13}H_{16}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd-äthyläther und Essigsäureanhydrid bei 4—5-stdg. Erhitzen auf 140—150° im Druckrohr (Perkin, *A.* **146**, 372). — Prismen. F: 88—89°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. — Wird von Kalilauge in der Kälte nicht angegriffen. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° im Druckrohr in Essigsäure und Salicylaldehyd-äthyläther.

2-Acetoxy-benzaldiacetat, Salicylaldehyd-triacetat $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd durch 4—5-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° (Perkin, *A.* **146**, 371[1])) oder durch 6-stdg. Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 180° (Barbier, *C. r.* **90**, 37; *Bl.* [2] **33**, 55). Aus 2-Acetoxy-benzaldehyd (S. 44) durch 3—4-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 150° (P., *A.* **146**, 205). Aus dem Carbonat des Salicylaldehyds (S. 44) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (Einhorn, Haas, *B.* **38**, 3631). Beim Kochen von 5-Brom-salicylaldehyd mit Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Heintschel, *B.* **38**, 2883). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol); vierseitige

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben Wegscheider, Späth (*M.* **30**, 854) und Knoevenagel (*A.* **402**, 124 Anm. 1) erkannt, daß die von Perkin (*A.* **146**, 371) für Salicylaldehyd-diacetat gehaltene Verbindung Salicylaldehydtriacetat gewesen ist.

Tafeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 103—104° (P., *A.* **146**, 371), 104—105° (B.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol (P., *A.* **148**, 207). — Zerfällt bei der Destillation in 2-Acetoxy-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid (B.).

Salicylaldehydschweflige Säure $C_7H_8O_5S = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2H$. Natriumsalz. *B.* Aus Salicylaldehyd mit Natriumdisulfitlösung (BERTAGNINI, *A.* **85**, 195; vgl. DONY, VAN DUUREN, *C.* **1907** II, 1092). Krystalle. In reinem Wasser löslich (B.). — Kaliumsalz $KC_7H_7O_5S$. *B.* Aus Salicylaldehyd durch Schütteln mit Kaliumdisulfitlösung (B.). Aus dem Kaliumsalz des Salicylaldehyds durch Behandlung seiner alkoh. Lösung mit SO_2 (B.). Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser und in warmem Alkohol, weniger in kaltem. Wird schon beim Erwärmen mit Wasser zerlegt.

2-Äthoxy-benzaldehydschwefligsaures Natrium $C_9H_{11}O_5SNa = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. Nadeln (aus Alkohol). Krystallisiert aus Wasser über H_2SO_4 in krystallwasserhaltigen Prismen (PERKIN, *A.* **145**, 307).

2-[Carboxymethoxy]-benzaldehydschwefligsaures Natrium $C_9H_9O_7SNa = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. Krystalle (aus Wasser) (RÖSSING, *B.* **17**, 2991).

„Salicylaldehydäthylenthionaminsäure" $C_9H_{14}O_4N_2S = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot N(SO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?) oder $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot SO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?) (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Durch Zusatz von Salicylaldehyd zu einer mit SO_2 gesättigten alkoh. Lösung von Äthylendiamin und Fällung mit viel Äther (MICHAELIS, GRAENTZ, *B.* **30**, 1012). — Hellgelbes, krystallinisches, hygroskopisches Pulver (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen.

„Salicylaldehydtrimethylenthionaminsäure" $C_{10}H_{16}O_4N_2S = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot N(SO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?) oder $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot SO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?) (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Durch Zusatz von Salicylaldehyd zu einer mit SO_2 gesättigten alkoh. Lösung von Trimethylendiamin (MICHAELIS, GRAENTZ, *B.* **30**, 1014). — Citronengelbes, sehr hygroskopisches Pulver. F: 104°.

Salicylaldehyd-imid, Salicylaldimid, Salicylaldim $C_7H_7ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:NH$. Zur Konstitution der Salze vgl. DELÉPINE, RIVALS, *Bl.* [3] **21**, 943. — $Cu(C_7H_6ON)_2$. *B.* Durch Fällen von Hydrosalicylamid (S. 48) mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferacetat (ETTLING, *A.* **35**, 265). Dunkelgrüne Blättchen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol; löst sich unzersetzt in verd. Salzsäure und wird daraus durch Alkalien gefällt (E.). Wird von verd. Kalilauge selbst bei Siedehitze nur langsam zerlegt, zerfällt aber beim Erwärmen mit starken Säuren in Salicylaldehyd, Ammonium- und Kupfersalz (E.). — $Fe(C_7H_6ON)_3$. *B.* Man fällt eine mit NH_3 versetzte Lösung von Hydrosalicylamid in Alkohol mit Eisenchlorid, dem vorher Weinsäure und NH_3 zugesetzt worden sind (E.). Gelbroter Niederschlag. Wird durch sehr verd. Salzsäure in der Kälte nicht angegriffen; durch Kochen mit etwas konz. Säure wird aber Salicylaldehyd abgeschieden (E.).

Salicylaldehyd-methylimid, Salicylal-methylamin $C_8H_9ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 1 Mol.-Gew. Methylamin (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **21**, 1553). — Gelbes Öl. Kp: 229° (D., Z.). — Wird durch Alkalien oder Säuren schon in der Kälte in Salicylaldehyd und Methylamin zerlegt (D., Z.). — Kupfersalz $Cu(C_8H_8ON)_2$. Dunkelgrüne Nadeln. F: 157° (DELÉPINE, *Bl.* [3] **21**, 944).

N-Methyl-isosalicylaldoxim $C_8H_9O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot HC\overset{}{—}N\cdot CH_3$ (Ring über O) bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

Salicylaldehyd-äthylimid, Salicylal-äthylamin $C_9H_{11}ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_2H_5$. Gelbes Öl. Kp: 237°; unlöslich in Wasser (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **21**, 1554).

Salicylaldehyd-[β-brom-äthyl]-imid, Salicylal-[β-brom-äthyl]-amin $C_9H_{10}ONBr = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Schütteln einer eisgekühlten wäßr. Lösung von β-Brom-äthylamin mit Salicylaldehyd bei Gegenwart von KOH (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 2832). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 56—57°. — Spaltet beim Kochen mit Wasser Salicylaldehyd ab.

Salicylaldehyd-isoamylimid, Salicylal-isoamylamin $C_{12}H_{17}ON = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_5H_{11}$. *B.* Das Kupfersalz entsteht aus Kupfersalicylaldehyd und Isoamylamin (SCHIFF, *A.* **150**, 197). — $Cu(C_{12}H_{16}ON)_2$. Gelbgrünes Krystallpulver.

Salicylaldehyd-[β.β-diäthoxy-äthyl]-imid, Salicylal-acetalylamin, Salicylal-aminoacetal $C_{13}H_{19}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Aminoacetal (HELLER, *B.* **27**, 3101). — Gelbe Tafeln. F: 32°. Kp_{15}: 188° (korr.).

Salicylal-formamid $C_8H_7O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CHO$ bezw. **Oxycumarazin** $C_8H_7O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}O-CH\cdot OH\\ CH:N\end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von Salicylaldehyd mit Formamid und Natriumacetat (CEBRIAN, *B.* **31**, 1602; vgl. dazu TITHERLEY, MARPLES, *Soc.* **93**, 1934). — Gelbes amorphes Pulver. F: 98° (C.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Alkali; unlöslich in Alkalicarbonaten (C.). — Wird von $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung zu Cumarazon $C_8H_5O_2N$ (Syst. No. 4279) oxydiert (C.).

Äthyläther $C_{10}H_{11}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_8H_6ON$. *B.* Man behandelt die aus Salicylaldehyd und Formamid erhältliche Verbindung $C_8H_7O_2N$ (s. o.) mit Äthyljodid in alkal. Lösung (C., *B.* **31**, 1602). — Gelbliches Pulver. Zersetzt sich bei 210°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

Acetat $C_{10}H_9O_3N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_8H_6ON$. *B.* Man kocht die aus Salicylaldehyd und Formamid erhältliche Verbindung $C_8H_7O_2N$ (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (C., *B.* **31**, 1602). — Weißes amorphes Pulver. F: 203°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Alkali.

Salicylal-acetamid $C_9H_9O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. **Oxy-methylcumarazin** $C_9H_9O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}O-C(CH_3)\cdot OH\\ CH:N\end{matrix}$. *B.* Durch 2—3-stdg. Erhitzen von Acetamid (5 g) mit Salicylaldehyd (10 g) und frisch entwässertem Natriumacetat (6 g) auf 130—140° (CEBRIAN, *B.* **31**, 1596; vgl. dazu TITHERLEY, MARPLES, *Soc.* **93**, 1934). — Citronengelbes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 150° allmählich unter Bräunung (C.). Sehr wenig löslich in den üblichen Solvenzien (C.). Unlöslich in Alkalicarbonaten (C.). Die gelbe Lösung in fixem Alkali zeigt schwach rotviolette Fluorescenz (C.). In viel konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe löslich (C.). — Wird von $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung zu Cumarazon $C_8H_5O_2N$ (Syst. No. 4279) oxydiert (C.). Beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,45) unter Kühlung entsteht eine Verbindung $C_9H_8O_4N_2$ (schwach orangegelbes Pulver; zersetzt sich bei 75°, ohne zu schmelzen; löslich in Alkohol, Eisessig; löslich in Alkalien), die sich durch Essigsäureanhydrid in eine Verbindung $C_{11}H_{10}O_5N_2$ (graugelbes Pulver; schmilzt bei 131° unter Zersetzung) überführen läßt (C.). Salicylal-acetamid liefert beim 3-stdg. Erhitzen mit konz. Kalilauge auf 150° Anhydrodisalicylaldehyd, NH_3 und Essigsäure, beim Verschmelzen mit KOH und etwas Wasser Salicylsäure und NH_3 (C.). In der neutralen Lösung der Alkalisalze bewirkt $AgNO_3$ eine gelbliche, sich fast augenblicklich schwärzende Fällung; Bleiacetat und Mercurichlorid liefern gelbe, sich allmählich bräunende Niederschläge, während Kupfersulfat einen grünlichweißen, sich bald verfärbenden Niederschlag hervorruft (C.). — $Ba(C_9H_8O_2N)_2 + 2H_2O$. Gelber, gegen Licht und Luft unbeständiger Niederschlag (C.).

Äthyläther $C_{11}H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_9H_8ON$. *B.* Man behandelt die aus Salicylaldehyd und Acetamid erhältliche Verbindung $C_9H_9O_2N$ (s. o.) mit Äthyljodid in alkoh.-alkal. Lösung (C., *B.* **31**, 1599). — Gelblichweiß. Zersetzt sich bei 235—240°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Benzyläther $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_9H_8ON$. *B.* Durch Kochen der aus Salicylaldehyd und Acetamid erhältlichen Verbindung $C_9H_9O_2N$ (s. o.) mit Benzylchlorid in alkoh.-alkal. Lösung (C., *B.* **31**, 1599). — Grünlichweißes Pulver. Zersetzt sich bei 185°, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Acetat $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_9H_8ON$. *B.* Durch Kochen der aus Salicylaldehyd und Acetamid erhältlichen Verbindung $C_9H_9O_2N$ (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (C., *B.* **31**, 1597). — Weißes Pulver (aus Chloroform). F: 263—264°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. — Wird von Alkali schon in der Kälte verseift.

Benzoat $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_9H_8ON$. *B.* Durch Schütteln der aus Salicylaldehyd und Acetamid erhältlichen Verbindung $C_9H_9O_2N$ (s. o.) mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von $^1/_4$ %iger Kalilauge (C., *B.* **31**, 1598). — Weißes amorphes Pulver (aus Chloroform + Alkohol). F: 191° (Zers.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, unlöslich in Äther.

Salicylal-carbamidsäure $C_8H_7O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CO_2H$. *B.* Das Bariumsalz entsteht beim Erwärmen von Cumarazon $C_8H_5O_2N$ (Syst. No. 4279) mit der äquivalenten Menge Bariumhydroxyd in Wasser (CEBRIAN, *B.* **31**, 1600). — $BaC_8H_5O_3N + 3H_2O$. Grauweiß. Sehr unbeständig am Licht.

N-Carbaminyl-isosalicylaldoxim $C_8H_8O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot HC\underset{O}{\diagdown\diagup}N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N(:O)\cdot CO\cdot NH_2$ s. Syst. No. 4221.

Disalicylal-äthylendiamin $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Salicylaldehyd mit Äthylendiamin (MASON, *B.* **20**, 271). — Tafeln. F: 125—126°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Benzol. — Wird durch Erwärmen mit Säuren zersetzt.

Bis-[2-methoxy-benzal]-äthylendiamin $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylaldehyd-methyläther und Äthylendiamin bei 120° (MASON). — Rhomboeder (aus absol. Alkohol). F: ca. 113°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich spärlich in Äther. — Wird durch Säuren leicht zerlegt.

Hydrosalicylamid („Salicylimid") $C_{21}H_{18}O_3N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)_2$. *B.* Beim Schütteln oder schneller bei gelindem Erwärmen von 1 Tl. Salicylaldehyd, gelöst in 3—4 Vol. Alkohol, mit 1 Tl. wäßr. Ammoniak (ETTLING, *A.* **35**, 261). — Krystalle (aus Alkohol). Existiert in zwei Formen: die bei 160° schmelzende Form ist gelb und entspricht der Formel $N_2(:C_6H_4:CH\cdot OH)_3$; sie geht beim Digerieren mit flüssigem NH_3 bei —40° in die farblose Form $N_2(:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)_3$ über, welche sich bei steigender Temperatur rasch in die gelbe Form zurückverwandelt (HANTZSCH, *B.* **39**, 3091). F: 167° (DELÉPINE, RIVALS, *Bl.* [3] **21**, 941), 160° (H.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in 50 Tln. heißem Alkohol (ET.). Die 0,1%ige Lösung ist in Alkohol tief gelb, etwas heller in Chloroform, Pyridin und Aceton, fast farblos in Essigester, anscheinend ganz farblos in Äther (H.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 2528,9, bei konstantem Vol.: 2527,73 Cal. (D., R.). — Wird durch verd. Säuren und Alkalien schon in der Kälte in Salicylaldehyd und Ammoniak zerlegt (D., R.; vgl. ET.). Die alkoh. Lösung reagiert stark alkalisch (ET.). Das trockne Hydrosalicylamid absorbiert 3 Mol. Chlorwasserstoff; die entstandene Verbindung zerfällt an feuchter Luft in Salicylaldehyd und Salmiak (BODE, *J.* **1857**, 318). Durch Behandlung von Hydrosalicylamid in alkoh. Lösung mit Natrium oder Natriumamalgam erhält man Bis-[2-oxy-benzyl]-amin (EMMERICH, *A.* **241**, 349). Bei längerem Kochen einer alkoh. Lösung von Hydrosalicylamid mit Schwefelammonium entsteht die in hochgelben Nadeln krystallisierende Verbindung $C_{21}H_{18}O_2N_2S$, die sich nicht in Wasser und Äther, aber leicht in Alkohol löst; Säuren entwickeln aus ihr Schwefelwasserstoff (BODE). Durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung von Hydrosalicylamid mit Kupferacetat erhält man das Kupfersalz des Salicylaldehyd-imids; durch Fällung einer alkoholischen, mit NH_3 versetzten Lösung von Hydrosalicylamid mit $FeCl_3$, dem vorher NH_3 und Weinsäure zugesetzt sind, erhält man das Eisensalz des Salicylaldehyd-imids (ET.; D., R.). Hydrosalicylamid liefert mit Cyanessigester als Hauptprodukt Salicylal-bis-cyanessigsäureester $HO\cdot C_6H_4\cdot CH[CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (BECCARI, *C.* **1902** II, 740). Gibt mit m-Nitro-benzaldehyd in äther. Lösung 3.3′.3″-Trinitro-hydrobenzamid $O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot CH(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ (FÜRTH, *M.* **27**, 846).

Verbindung $C_{22}H_{16}O_3N_2$ („gelbes Hydrocyansalid"). *B.* Bei gelindem Erwärmen von Hydrosalicylamid mit Blausäure und Salzsäure (BEILSTEIN, REINECKE, *A.* **136**, 170). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol. Indifferent. Sehr beständig. — Löst sich in Kalilauge und entwickelt beim Kochen damit Ammoniak. Wird von Barytwasser und Salzsäure selbst bei hoher Temperatur kaum zersetzt.

Verbindung $C_{22}H_{16}O_3N_2$ („braunes Hydrocyansalid"). *B.* Bei mehrtägigem Kochen von „gelbem Hydrocyansalid" mit Alkohol (B., R., *A.* **136**, 172). — Braune Nadeln. In Alkohol viel leichter löslich als das „gelbe Hydrocyansalid". Sehr beständig.

Salicylaldiharnstoff, Salicylaldehyddiureid $C_9H_{12}O_3N_4$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Harnstofflösung mit Salicylaldehyd (SCHIFF, *A.* **151**, 199). — Kugelige Aggregate kleiner Nadeln, enthaltend 1 Mol. Wasser. Verliert das Krystallwasser im Vakuum. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Wasser, etwas mehr in Alkohol. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in seine Komponenten. — $Cu(C_9H_{11}O_3N_4)_2$. Grüner krystallinischer Niederschlag.

Disalicylaltriharnstoff, Disalicylaldehydtriureid $C_{17}H_{20}O_5N_6$ = $CO[NH\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2]_2$. *B.* Durch Schmelzen von Harnstoff mit Salicylaldehyd, neben etwas Hydrosalicylamid (SCHIFF, *A.* **151**, 200). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). — $CuC_{17}H_{18}O_5N_6$. *B.* Durch Fällung der alkoh. Lösung des Disalicylaltriharnstoffs mit Kupferacetat (SCH.). Olivgrüner krystallinischer Niederschlag.

2.2′.2″-Triäthoxy-hydrobenzamid, Hydrosalicylamid-triäthyläther $C_{27}H_{30}O_3N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei 10—12-stdg. Stehen von Salicylaldehydäthyläther mit alkoh. Ammoniak (PERKIN, *A.* **145**, 308). — Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Löst sich in Salzsäure, aber nicht in kalter

Alkalilauge. — Geht beim Erhitzen auf 160—165° in das isomere Triäthoxy-amarin $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NH$ $\gt C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (Syst. No. 3553) über.
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot N$

2-Äthoxy-benzaldiharnstoff, Salicylaldehyd-äthyläther-diureid $C_{11}H_{16}O_3N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd-äthyläther und Harnstoff in ziemlich konz. wäßr. Lösung (SCHIFF, *A.* **151**, 201). — Krystalle. Gibt in alkoh. Lösung mit Metallacetaten keine Fällung.

Salicylaldoxim $C_7H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. Zur Konfiguration vgl.: BECKMANN, *B.* **23**, 3320; **26**, 2622; DOLLFUS, *B.* **25**, 1911. — *B.* Man versetzt eine Lösung von 20 g Salicylaldehyd in 30 ccm Alkohol mit einer konz. Lösung von 15 g salzsaurem Hydroxylamin und macht mit Sodalösung alkalisch; man läßt die Mischung 24 Stdn. an einem mäßig warmen Orte stehen, säuert dann schwach mit Salzsäure an, verjagt einen Teil des Alkohols und schüttelt das Oxim mit Äther aus (LACH, *B.* **16**, 1782). Aus N-Carbaminyl-isosalicylaldoxim (Syst. No. 4221) und der äquimolekularen Menge KOH in wäßr. Lösung bei niedriger Temperatur, neben der Verbindung $C_6H_4 \langle {CH \atop O} \rangle N$ (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 47). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 57°; nicht unzersetzt destillierbar; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin (L., *B.* **16**, 1783). Ebullioskopisches Verhalten: MAMELI, *G.* **33** I, 478. Leicht löslich in verd. Salzsäure (L., *B.* **16**, 1783). — Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in Salicylaldehyd und Hydroxylamin (L., *B.* **16**, 1783). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Acetat des Salicylsäurenitrils $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (L., *B.* **17**, 1572; vgl. B., *B.* **26**, 2623). Beim Kochen von Salicylaldoxim mit Acetylchlorid erhält man Salicylsäurenitril (B., *B.* **26**, 2623) bezw. dessen Acetat (L., *B.* **17**, 1572). Acetylchlorid erzeugt bei 100° im Druckrohr einen Körper, der mit Natronlauge Salicylsäureamid liefert (CLAISEN, STOCK, *B.* **24**, 138; vgl. B., *B.* **26**, 2622). Benzoylchlorid liefert bei ca. 60° Salicylaldoximbenzoat $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$, beim Kochen das Benzoat des Salicylsäurenitrils $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CN$ (B., *B.* **26**, 2623, 2624). Beim Schütteln von 1 Tl. Salicylaldoxim, gelöst in 10 Tln. 10%iger Natronlauge, mit 2 Tln. Benzoylchlorid erhält man das Dibenzoat des Salicylaldoxims $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (B., *B.* **26**, 2625). — Physiologische Wirkung: MODICA, *C.* **1897** II, 500. — $Na_2C_7H_5O_2N + 3H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). *B.* Durch Kochen von Salicylaldoxim mit absol.-alkoh. Natriumäthylatlösung (L., *B.* **16**, 1784). Schüppchen. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich rasch an der Luft. — $C_7H_7O_2N + HCl$. *B.* Man leitet trocknen Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Salicylaldoxim (L., *B.* **16**, 1783). Weißer Niederschlag. Absorbiert an der Luft rasch Feuchtigkeit. Scheidet in Berührung mit Wasser sofort Salicylaldoxim ab.

N-Methyl-isosalicylaldoxim $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \langle {} _{O} \rangle N \cdot CH_3$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

Salicylaldoximbenzyläther $C_{14}H_{13}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Salicylaldoxim beim Erwärmen mit Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung (BECKMANN, *B.* **23**, 3320). Aus Salicylaldehyd durch Erhitzen mit salzsaurem O-Benzyl-hydroxylamin und $NaHCO_3$ in Alkohol (B.). — Nädelchen (aus warmem Alkohol). F: 62—63°.

Salicylaldoximcarbonsäureäthylester, Salicylaldoximkohlensäureäthylester $C_{10}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylaldoxim und der gleichmolekularen Menge Chlorameisensäureester in konz. alkoh. Lösung (CAJAR, *B.* **31**, 2808). — Prismen (aus Alkohol). F: 69,5°.

N-Carbaminyl-isosalicylaldoxim $C_8H_8O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \langle {} _{O} \rangle N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ s. Syst. No. 4221.

2-Methoxy-benzaldoxim, Salicylaldehyd-methyläther-oxim $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldehyd beim Erwärmen mit neutraler Hydroxylaminlösung (GOLDSCHMIDT, ERNST, *B.* **23**, 2740). Aus Anisol, Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid, neben p-Anisaldoxim, p-Anissäurenitril und etwas p-Anisaldehyd; das Natriumsalz des p-Anisaldoxims ist in Alkohol + Äther viel schwerer löslich als das der o-Verbindung, wodurch die Trennung ermöglicht wird (SCHOLL, HILGERS, *B.* **36**, 648). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92° (G., E.).

2-Methoxy-benzaldoximmethyläther, Salicylaldehyd-methyläther-oximmethyläther, Salicylaldoximdimethyläther $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus

Salicylaldoxim mit Methyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (LACH, *B.* **16**, 1784). Man löst Salicylaldoxim in Methyljodid und läßt Ag_2O einwirken (IRVINE, MOODY, *Soc.* **93**, 102). — Farblose Flüssigkeit. Kp_{16}: 125—127° (I., M.). Mit Wasserdampf flüchtig (L.). — Gibt bei der Hydrolyse Salicylaldehyd-methyläther (I., M.).

2-Methoxy-benzaldoximacetat, Salicylaldehyd-methyläther-oximacetat $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (DOLLFUS, *B.* **25**, 1924). — Krystalle (aus Äther). F: 40°. — Spaltet schon bei Behandlung mit heißem Wasser Essigsäure ab.

2-Äthoxy-benzaldoxim, Salicylaldehyd-äthyläther-oxim $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehydäthyläther beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung (LÖW, *M.* **12**, 396). — Prismen (aus Petroläther). F: 57—59°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in heißem Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoholischer, mit Essigsäure stets schwach sauer gehaltener Lösung 2-Äthoxy-benzylamin. Wird durch Essigsäureanhydrid in 2-Äthoxy-benzonitril übergeführt. — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. F: 123—125°. Wird von Wasser sofort zerlegt.

2-Äthoxy-benzaldoximäthyläther, Salicylaldoximdiäthyläther $C_{11}H_{15}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylaldoxim mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung (LACH, *B.* **16**, 1785). — Gelbliches Öl.

2-Benzyloxy-benzaldoxim, Salicylaldehyd-benzyläther-oxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd-benzyläther durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und alkoh.-wäßr. Sodalösung (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3041). — Blättchen (aus Ligroin). F: 71,5°. Leicht löslich.

2-Benzyloxy-benzaldoximbenzyläther, Salicylaldoximdibenzyläther $C_{21}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Benzylierung von Salicylaldoxim, neben Salicylaldoximbenzyläther $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ (BECKMANN, *B.* **26**, 2625). — F: 34°.

Dioxim des Kohlensäure-bis-[2-formyl-phenylesters], Carbonat des Salicylaldoxims $C_{15}H_{12}O_5N_2 = OC[O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH]_2$. *B.* Aus salzsaurem Hydroxylamin und dem Carbonat des Salicylaldehyds in verd. Alkohol (EINHORN, HAAS, *B.* **38**, 3632). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 121—122°. Leicht löslich in Essigester, Alkohol und Methylalkohol, schwer in Äther, sehr wenig in Gasolin. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe unter Spaltung in CO_2 und Salicylaldoxim.

Oxim der 2-Formyl-phenoxyessigsäure, 2-Oximinomethyl-phenoxyessigsäure, Oxim der Salicylaldehyd-O-essigsäure $C_9H_9O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 2-formyl-phenoxyessigsaurem Natrium, salzsaurem Hydroxylamin und Soda in der Kälte (ELKAN, *B.* **19**, 3051). — Blättchen (aus Wasser). F: 138°. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, Ligroin und Chloroform.

Äthylester $C_{11}H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 2-Formyl-phenoxyessigsäure mit $^1/_2$ Tl. salzsaurem Hydroxylamin und 15 Tln. 80%igem Alkohol (CAJAR, *B.* **31**, 2811). — Prismen (aus wenig Alkohol). F: 80°.

Salicylaldehyd-hydrazon, Salicylalhydrazin $C_7H_8ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Disalicylalhydrazin mit Hydrazinhydrat (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3237). Durch Zutropfen von 50%iger wäßr. Hydrazinhydratlösung zu einer konz. alkoh. Lösung von Kohlensäure-äthyl-[2-formyl-phenyl]-ester (CAJAR, *B.* **31**, 2806). — *Darst.* Durch langsames Zufließenlassen von 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd, gelöst im 20-fachen Gewicht absol. Alkohols, zu einer Mischung von 1 Mol.-Gew. 50%iger Hydrazinhydratlösung mit dem doppelten Vol. absol. Alkohols (CA.). — Blätter (aus Alkohol). F: 96° (CA.). Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Ligroin (CA.). Sehr leicht löslich mit orangegelber Farbe in kalter verd. Kalilauge (CA.). — Geht beim Übergießen mit Mineralsäuren, beim Kochen mit Eisessig, sowie beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Disalicylalhydrazin über (CA.). — Pikrat $C_7H_8ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich (CU., F.).

[3-Nitro-benzal]-salicylal-hydrazin $C_{14}H_{11}O_3N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus m-Nitro-benzalhydrazin und Salicylaldehyd in Alkohol (CURTIUS, LUBLIN, *B.* **33**, 2463). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 162°. Unlöslich in Äther, Alkohol und Wasser, löslich in Benzol.

[2.4.5-Trimethyl-benzal]-salicylal-hydrazin $C_{17}H_{18}ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-benzalhydrazin und Salicylaldehyd in absol. Äther (CURTIUS, FRANZEN, *B.* **35**, 3238). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol).

Disalicylalhydrazin, Salicylaldazin, „Salicylalazin", symm. Bis-[2-oxy-phenyl]-azimethylen $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = HO·C_6H_4·CH:N·N:CH·C_6H_4·OH. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Hydrazinsulfat mit Salicylaldehyd (CURTIUS, JAY, *J. pr.* [2] **39**, 48). Durch Zufügen einer 50%igen Hydrazinhydratlösung, vermischt mit etwas absol. Alkohol, zu einer konz. alkoh. Lösung von Salicylaldehyd (CAJAR, *B.* **31**, 2807). Aus Salicylalhydrazin beim Übergießen mit Mineralsäuren, Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Kochen mit Eisessig (CAJ.). Aus Salicylalhydrazin und Salicylaldehyd in alkoh. Lösung (CAJ.). Aus Salicylaldehyd-semicarbazon durch Erhitzen auf 270° oder durch Kochen mit Eisessig (BORSCHE, *B.* **34**, 4299). Durch mehrtägiges Kochen einer Lösung von Salicylaldehyd-guanylhydrazon (THIELE, BIHAN, *A.* **302**, 303). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 213° (CAJ.), 213—214° (Bo.), 208—210° (TH., BI.). Sublimierbar (Bo.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol (CU., J.), leicht löslich in siedendem Chloroform (Bo.). — Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat (Blätter aus Chloroform vom Schmelzpunkt 191°) (Bo.). Reagiert mit Benzoylchlorid im siedenden Wasserbade unter Bildung eines Dibenzoylderivates (Syst. No. 905) (MINUNNI, CARTA-SATTA, *G.* **29** II, 474). Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol Salicylaldehyd-phenylhydrazon (KNÖPFER, *M.* **30**, 32).

Salicylaldehyd-propionylhydrazon, Salicylal-propionyl-hydrazin $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·CH_2·CH_3. *B.* Aus Propionylhydrazin und Salicylaldehyd beim Schütteln mit Wasser (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 406). — Prismen (aus Alkohol). F: 184°.

Salicylaldehyd-isovalerylhydrazon, Salicylal-isovaleryl-hydrazin $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·CH_2·$CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isovalerylhydrazin und Salicylaldehyd beim Schütteln mit Wasser (CURTIUS, HILLE, *J. pr.* [2] **64**, 413). — Nädelchen. F: 112°.

Salicylaldehyd-palmitoylhydrazon, Salicylal-palmitoyl-hydrazin $C_{23}H_{38}O_2N_2$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·$[CH_2]_{14}$·CH_3. *B.* Aus Palmitoylhydrazin und Salicylaldehyd beim Erwärmen in alkoh. Lösung (CURTIUS, DELLSCHAFT, *J. pr.* [2] **64**, 425). — Mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 104°. In Äther leicht löslich.

Oxalsäure-amid-salicylalhydrazid, Oxamidsäure-salicylalhydrazid, Salicylaldehyd-semioxamazon $C_9H_9O_3N_3$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·CO·NH_2. *B.* Aus Salicylaldehyd und Oxamidsäurehydrazid (KERP, UNGER, *B.* **30**, 590). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 255° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und heißem Alkohol.

Malonsäure-nitril-salicylalhydrazid, Salicylaldehyd-cyanacetylhydrazon, Salicylal-cyanacetyl-hydrazin $C_{10}H_9O_2N_3$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·CH_2·CN. *B.* Aus Cyanacetyl-hydrazin und Salicylaldehyd in Alkohol (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 688). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169°.

Tricarballylsäure-tris-salicylalhydrazid $C_{27}H_{26}O_6N_6$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·$CH(CH_2$·CO·NH·N:CH·C_6H_4·$OH)_2$. *B.* Aus Tricarballylsäuretrihydrazid und Salicylaldehyd beim Schütteln mit Wasser (CURTIUS, HESSE, *J. pr.* [2] **62**, 239). — Mikrokrystallinische Flocken. F: 205—206°.

Kohlensäure-[2-oxy-phenylester]-salicylalhydrazid, Salicylalhydrazin-N-carbonsäure-[2-oxy-phenyl]-ester, Brenzcatechinmonokohlensäure-salicylalhydrazid $C_{14}H_{12}O_4N_2$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·O·C_6H_4·OH. *B.* Aus verd. alkoh. Lösung von Brenzcatechinmonokohlensäure-hydrazid und Salicylaldehyd in verd. alkoh. Lösung (EINHORN, *A.* **300**, 150). — Weiße Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 162°. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ fast schwarz gefärbt.

Kohlensäure-[3-oxy-phenylester]-salicylalhydrazid, Salicylalhydrazin-N-carbonsäure-[3-oxy-phenyl]-ester, Resorcinmonokohlensäure-salicylalhydrazid $C_{14}H_{12}O_4N_2$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·O·C_6H_4·OH. *B.* Aus Resorcin-O-carbonsäurehydrazid und Salicylaldehyd in verd. alkoh. Lösung (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 198). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185—186°. Sehr leicht löslich in Eisessig und absol. Alkohol, löslich in Methylalkohol, Aceton und Essigester, schwer in Benzol. Färbt sich mit $FeCl_3$ grünlich-schwarz.

Kohlensäure-[4-oxy-phenylester]-salicylalhydrazid, Salicylalhydrazin-N-carbonsäure-[4-oxy-phenyl]-ester, Hydrochinonmonokohlensäure-salicylalhydrazid $C_{14}H_{12}O_4N_2$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·O·C_6H_4·OH. *B.* Aus Hydrochinon-O-carbonsäurehydrazid und Salicylaldehyd in alkoh. Lösung (EINHORN, ESCALES, *A.* **317**, 202). — Nädelchen (aus Alkohol + Benzol). Erweicht von 180° an, schmilzt bei ca. 194°, erstarrt und schmilzt dann abermals bei 229—230°. Gibt mit $FeCl_3$ grünschwarze Färbung.

Kohlensäure-amid-salicylalhydrazid, 1-Salicylal-semicarbazid, Salicylaldehyd-semicarbazon $C_8H_9O_2N_3$ = HO·C_6H_4·CH:N·NH·CO·NH_2. *B.* Durch Schütteln von Salicylaldehyd mit wäßr. Semicarbazidlösung (BORSCHE, *B.* **34**, 4299). — Farblose Nädelchen (aus viel Alkohol). F: 225° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol. Wird von siedendem Eisessig unter Bildung von Disalicylalhydrazin gelöst. Die Lösung in Alkalien ist intensiv

gelb. — Beim Erhitzen auf ca. 270° sublimieren unter Entwicklung von Ammoniak glänzende Nadeln; als Rückstand hinterbleibt Disalicylalhydrazin. Beim Erhitzen mit Anilin bilden sich unter Ammoniakentwicklung Disalicylalhydrazin und symmetrischer Diphenylharnstoff; primäres Produkt der Reaktion ist 4-Phenyl-1-salicylal-semicarbazid.

Kohlensäure-amidin-salicylalhydrazid, Salicylaldehyd-guanylhydrazon, Salicylal-aminoguanidin $C_8H_{10}ON_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$. *B.* Man schüttelt eine kalt gesättigte wäßr. Lösung von 11,2 g Aminoguanidinnitrat mit 9,5 g Salicylaldehyd unter Zusatz von so viel konz. Kalilauge, daß die Flüssigkeit stark alkalisch reagiert und fällt durch CO_2 (WEDEKIND, *B.* **31**, 945, 2353). — Nadeln (aus Wasser); Blättchen (aus Chloroform). F: 100—102° (W., *B.* **31**, 2354), 102° (THIELE, BIHAN, *A.* **302**, 302). Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Benzol und in Alkalien, schwer in Äther und Ligroin (W., *B.* **31**, 2354). — Mehrtägiges Kochen der alkal. Lösung liefert Disalicylalhydrazin (T., B.). Liefert mit einer mit Soda genau neutralisierten Benzoldiazoniumchloridlösung o-Oxy-guanazylbenzol $HO\cdot C_6H_4\cdot C(N:N\cdot C_6H_5):N\cdot NH\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ (Syst. No. 2092) (W., *B.* **31**, 2354). — Salzsaures Salz. *B.* Aus salzsaurem Aminoguanidin und Salicylaldehyd in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure (T., B.). Nadeln. F: 215—216°. — Nitrat $C_8H_{10}ON_4 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 209—210° (T., B.). — Acetat $C_8H_{10}ON_4 + C_2H_4O_2$. Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 191—192°; schwer löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Ligroin, leicht in warmem Wasser und Alkohol (W., *B.* **31**, 945).

Kohlensäure-salicylalhydrazid-carbaminylhydrazid, Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-amid-salicylalhydrazid, 1-Salicylal-5-carbaminyl-carbohydrazid $C_9H_{11}O_3N_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 1 g Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-amid-hydrazid und 1 g Salicylaldehyd in angesäuertem Wasser (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **37** I, 443). — Krystallpulver. F: 218°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

Thiokohlensäure-amid-salicylalhydrazid, 1-Salicylal-thiosemicarbazid, Salicylaldehyd-thiosemicarbazon $C_8H_9ON_3S = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Man tropft zu einer alkoh. Lösung von Salicylaldehyd eine wäßr. Lösung der gleichen Menge von salzsaurem Thiosemicarbazid (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2603). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 215° und ist bei 231° geschmolzen. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol, Xylol.

Thiokohlensäure-allylamid-salicylalhydrazid, 4-Allyl-1-salicylal-thiosemicarbazid $C_{11}H_{13}ON_3S = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Aus 4-Allyl-thio-semicarbazid und Salicylaldehyd durch Erhitzen in alkoh. Lösung (HEMPEL, *B.* **27**, 626). — Nadeln (aus Benzol). F: 149—150°.

Salicylalhydrazinoessigsäure $C_9H_{10}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Hydrazinoessigsäure und Salicylaldehyd (W. TRAUBE, HOFFA, *B.* **29**, 2729). — Krystalle (aus Benzol). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Wasser.

Salicylalhydrazinoessigsäure kann in zwei (wahrscheinlich stereoisomeren) Formen erhalten werden, von denen die eine bei 78°, die andere bei 105° schmilzt (W. T., H.).

Glykolsäure-salicylalhydrazid $C_9H_{10}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus Glykolsäurehydrazid und Salicylaldehyd (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 368). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220—221°.

Salicylalaminoessigsäure-salicylalhydrazid, Disalicylal-glycinhydrazid $C_{16}H_{15}O_3N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylaldehyd und einer verd. wäßr. Lösung von Glycinhydrazid (CURTIUS, LEVY, *J. pr.* [2] **70**, 104). — Gelbe Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 189—191°. Leicht löslich in kaltem absol. Alkohol und warmem Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser.

Salicylaldazin-dimethyläther, symm. Bis-[2-methoxy-phenyl]-azimethylen $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. F: 143° (VORLÄNDER, *B.* **39**, 807).

Salicylaldazin-diacetat, symm. Bis-[2-acetoxy-phenyl]-azimethylen $C_{18}H_{16}O_4N_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. F: ca. 190° (VORLÄNDER, *B.* **39**, 807).

Salicylaldazin-mono-O-carbonsäureäthylester $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylalhydrazin und Kohlensäure-äthylester-[2-formyl-phenyl]-ester in Alkohol (CAJAR, *B.* **31**, 2808). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 114° bis 115°. In verd. wäßr. Alkali unter Bildung von Salicylaldazin löslich.

Salicylaldazin-O.O'-bis-carbonsäureäthylester $C_{20}H_{20}O_6N_2 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kohlensäure-äthylester-[2-formyl-phenyl]-ester durch Schütteln mit wäßr. Hydrazinsulfatlösung (CA., *B.* **31**, 2808). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 109—110°.

1.4-Disalicylal-semicarbazid-O.O'-bis-carbonsäureäthylester $C_{21}H_{21}O_7N_3 = C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Kohlensäure-äthylester-

[2-formyl-phenyl]-ester mit salzsaurem Semicarbazid in Wasser (CA., *B.* **31**, 2806). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol.

Salicylaldazin-O.O'-diessigsäure $C_{18}H_{16}O_6N_2$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus 2-Formyl-phenoxyessigsäure, gelöst in Alkalilauge, durch Aufkochen mit Hydrazinhydrat und Ansäuern des Reaktionsproduktes (CA., *B.* **31**. 2810). — Tiefgelbe Nädelchen (aus viel siedendem Wasser). F: 222° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol.

Dimethylester $C_{20}H_{20}O_6N_2$ = $CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Formyl-phenoxyessigsäure-methylester mit Hydrazinhydrat (CA., *B.* **31**, 2810). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 159—160°. Sehr wenig löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[2.α-Dioxy-benzyl]-unterphosphorige Säure, [2.α-dioxy-benzyl]-phosphinige Säure $C_7H_9O_4P$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot PHO\cdot OH$. *B.* Bei 2—3-tägigem Erhitzen von 10 g Salicylaldehyd mit 40 ccm 90 vol.-%igem Alkohol und 21,6 g H_3PO_2, gelöst in Wasser zu 58 ccm, auf 80—85° (im CO_2-Strome) (VILLE, *A. ch.* [6] **23**, 341). — Harz. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol.

Bis-[2.α-dioxy-benzyl]-unterphosphorige Säure, bis-[2.α-dioxy-benzyl]-phosphinige Säure $C_{14}H_{15}O_6P$ = $[HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)]_2PO\cdot OH$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von 15 g Salicylaldehyd, gelöst in 30 ccm 90 vol.-%igem Alkohol, mit 6 g H_3PO_2, gelöst in Wasser zu 16 ccm, auf 80—85° (im CO_2-Strome) (VILLE, *A. ch.* [6] **23**, 339). — Körner. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Benzol. Reduziert nicht ammoniakalische Silberlösung. Wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt.

Substitutionsprodukte des Salicylaldehyds.

5-Chlor-2-oxy-benzaldehyd, 5-Chlor-salicylaldehyd $C_7H_5O_2Cl$ = $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in Salicylaldehyd (PIRIA, *A.* **30**, 169; LÖWIG, *Berzelius' Jahresber.* **20**, 311) in Eisessiglösung (BRADLEY, DAINS, *Am.* **14**, 295). Aus Salicylaldehyd und SO_2Cl_2 (PERATONER, *G.* **28** I, 235). Durch Oxydation von 5-Chlor-2-oxy-benzylalkohol (E. SCHMIDT, *Ar.* **235**, 540). Durch Oxydation von 5-Chlor-salicin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (VISSER, *Ar.* **235**, 547). — *Darst.* Durch Einleiten von Chlor in auf dem Wasserbade erwärmten Salicylaldehyd (BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4024). — Tafeln (aus Alkohol). F: 99,5° (BR., D.), 99° (V.), 98° (PE.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther; in Alkalien mit gelber Farbe löslich (PI.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 746,35 Cal. (RIVALS, *A. ch.* [7] **12**, 564). — Gibt in NaOH bei der Oxydation mit H_2O_2 4-Chlor-brenzcatechin (DAKIN, *Am.* **42**, 488). Wird von Natriumamalgam zu 5-Chlor-2-oxy-benzylalkohol reduziert (R.). Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (BERTAGNINI, *A.* **85**, 196). — $Ba(C_7H_4O_2Cl)_2 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver (PI.).

Anhydro-bis-[5-chlor-salicylaldehyd] („Dichlordisalicylaldehyd") $C_{14}H_8O_3Cl_2$. *B.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf 5-Chlor-salicylaldehyd (BRADLEY, DAINS, *Am.* **14**, 295). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°.

Glykosido-[5-chlor-salicylaldehyd], Chlorhelicin $C_{13}H_{15}O_7Cl$ = $C_6H_{11}O_5\cdot O\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$ s. bei Salicin, Syst. No. 4776.

4-Chlor-2-formyl-phenoxyessigsäure, 5-Chlor-salicylaldehyd-O-essigsäure $C_9H_7O_4Cl$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3Cl\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-salicylaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. KOH im Druckrohr auf 160°, neben 5-Chlor-cumaron (STOERMER, *A.* **312**, 326). — Krystalle (aus Wasser). F: 169° bis 170°.

5.5'.5''-Trichlor-hydrosalicylamid $C_{21}H_{15}O_3N_2Cl_3$ = $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_3Cl\cdot OH)_2$. *B.* Beim Überleiten von Ammoniakgas über 5-Chlor-salicylaldehyd (PIRIA, *A.* **30**, 172). — Gelbe Schuppen (aus Äther). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren in NH_3 und 5-Chlor-salicylaldehyd.

5-Chlor-salicylaldoxim $C_7H_6O_2NCl$ = $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 5-Chlor-salicylaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol (VISSER, *Ar.* **235**, 548). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (STOERMER, *A.* **312**, 325 Anm.), 122° (V.; BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4025).

5-Chlor-salicylaldehyd-semicarbazon $C_8H_8O_2N_3Cl$ = $HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 5-Chlor-salicylaldehyd und salzsaurem Semicarbazid in Essigsäure (BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4025). — Nadeln (aus Eisessig). F: 286—287°. Schwer löslich in Eisessig, Alkohol, sehr wenig in Äther, Chloroform, Ligroin, Wasser.

3.5-Dichlor-2-oxy-benzaldehyd, 3.5-Dichlor-salicylaldehyd $C_7H_4O_2Cl_2$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·CHO. *B.* Durch 2-stdg. Einleiten von Chlor in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 20 g Salicylaldehyd in 100 g Eisessig oder Chloroform (BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4027). — Hellgelbe Säulen (aus Eisessig). Rhombisch (ST.). F: 95° (B., ST.). Unlöslich in Wasser; in Ätzalkalien unter Salzbildung mit gelber Farbe löslich (B., ST.). — Gibt in NaOH bei der Oxydation mit H_2O_2 3.5-Dichlor-brenzcatechin (DAKIN, *Am.* **42**, 488). Wird von konz. Schwefelsäure oder Salpetersäure beim Erwärmen zersetzt (B., ST.).

Oxim $C_7H_5O_2NCl_2$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·CH:N·OH. *B.* Aus 3.5-Dichlor-salicylaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser (BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4029). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 195—196°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol; unlöslich in Ligroin, Wasser. — Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht 3.5-Dichlor-2-acetoxy-benzonitril.

Semicarbazon $C_8H_7O_2N_3Cl_2$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·CH:N·NH·CO·NH_2. *B.* Aus 3.5-Dichlor-salicylaldehyd mit salzsaurem Semicarbazid in Essigsäure (BILTZ, STEPF, *B.* **37**, 4028). — Nadeln (aus Eisessig). F: 227° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform, Wasser.

3-Brom-2-oxy-benzaldehyd, 3-Brom-salicylaldehyd $C_7H_5O_2Br$ = HO·C_6H_3Br·CHO. *B.* Man reduziert 3-Nitro-salicylaldehyd mit $SnCl_2$ und Salzsäure, diazotiert die in Suspension befindliche Zinndoppelverbindung des 3-Amino-salicylaldehyds und trägt die Diazolösung in die durch Kochen von $CuSO_4$, KBr, H_2SO_4 und Kupferspänen erhaltene Kupferbromürlösung ein (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3700). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). Riecht stark, an Jodoform erinnernd. F: 49°. Leicht löslich in organischen Mitteln, schwer in Wasser. Leicht löslich in Natriumhydroxyd und Sodalösung mit gelber Farbe. Ferrichlorid erzeugt rotviolette Färbung.

Triacetat $C_{13}H_{13}O_6Br$ = CH_3·CO·O·C_6H_3Br·CH(O·CO·$CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-salicylaldehyd mit Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (HEINTSCHEL, *B.* **38**, 2883). — Prismen (aus Alkohol). F: 134°.

Oxim $C_7H_6O_2NBr$ = HO·C_6H_3Br·CH:N·OH. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165°; sehr leicht löslich in Alkalien mit orangegelber Farbe (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3701).

Semicarbazon $C_8H_8O_2N_3Br$ = HO·C_6H_3Br·CH:N·NH·CO·NH_2. *B.* Aus 3-Brom-salicylaldehyd mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in verd. Alkohol (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3701). — Gelbe Nadeln (aus 30%iger Essigsäure). F: 266°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, leicht in Essigsäure. Wird aus der roten Lösung in Alkali durch Säuren gefällt.

4-Brom-2-oxy-benzaldehyd, 4-Brom-salicylaldehyd $C_7H_5O_2Br$ = HO·C_6H_3Br·CHO. *B.* Aus 4-Brom-2-amino-benzaldehyd durch Diazotieren in Essigsäure mit $NaNO_2$ und verd. Schwefelsäure und Erhitzen der gebildeten Lösung auf 90° (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3698). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Riecht angenehm aromatisch, in der Hitze etwas stechend. F: 52°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in organischen Mitteln, schwerer in Wasser. Löslich in verd. Natronlauge mit schwach gelber Farbe. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ rotviolett.

4-Brom-2-acetoxy-benzaldehyd $C_9H_7O_3Br$ = CH_3·CO·O·C_6H_3Br·CHO. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid + wenig konz. Schwefelsäure auf 4-Brom-salicylaldehyd (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3699). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92°.

4-Brom-salicylaldoxim $C_7H_6O_2NBr$ = HO·C_6H_3Br·CH:N·OH. Weiße Stäbchen. F: 151° (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3699).

4-Brom-2-acetoxy-benzaldoxim $C_9H_8O_3NBr$ = CH_3·CO·O·C_6H_3Br·CH:N·OH. Nadeln. F: 133° (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3699).

5-Brom-2-oxy-benzaldehyd, 5-Brom-salicylaldehyd $C_7H_5O_2Br$ = HO·C_6H_3Br·CHO. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Salicylaldehyd (PIRIA, *A.* **30**, 171; LÖWIG, *Ann. d. Physik* **46**, 68; HEERLEIN, *Berzelius' Jahresber.* **25**, 484). Bei der Einw. von PBr_5 auf Salicylaldehyd (HENRY, *B.* **2**, 275). Aus Anhydrodisalicylaldehyd und Brom (BRADLEY, *B.* **22**, 1135; BR., DAINS, *Am.* **14**, 294). Aus 5-Brom-2-oxy-benzylalkohol durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (VISSER, *Ar.* **235**, 553). Aus 5-Brom-salicin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (V.). — *Darst.* Zu einer Lösung von 10 g Salicylaldehyd in 20 g Eisessig tropft man unter Kühlung eine Lösung von 13,1 g Brom in wenig Eisessig (AUWERS, BÜRGER, *B.* **37**, 3934). — Nadeln (aus Alkohol); Blättchen (aus Äther). F: 105° (DANCKWORTT, *B.* **42**, 4169), 104—105° (BR.), 104° (V.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und

Äther (HEE.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ blau gefärbt (V.). Bildet gelbe Salze (HANTZSCH, *B.* **39**, 3090). — Gibt in NaOH bei der Oxydation mit H_2O_2 4-Brom-brenzcatechin (DAKIN, *Am.* **42**, 489). Beim Kochen mit Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht Salicylaldehydtriacetat (HEINTSCHEL, *B.* **38**, 2883). Gibt mit Kaliumdisulfit und Natriumdisulfit krystallinische Verbindungen (BERTAGNINI, *A.* **85**, 196). Kondensation mit Resorcin: DAN. Reagiert mit Oxyhydrochinon + H_2SO_4 unter partieller Entbromung; es entsteht ein Fluoron-Farbstoff und daneben 7-Brom-2.3-dioxy-xanthen (HEI.).

Anhydro-bis-[5-brom-salicylaldehyd] („Dibromdisalicylaldehyd") $C_{14}H_8O_3Br_2$. *B.* Aus 5-Brom-salicylaldehyd und Acetylchlorid (BRADLEY, *B.* **22**, 1136). Aus Anhydrodisalicylaldehyd, gelöst in Eisessig, und Brom (B.; B., DAINS, *Am.* **14**, 294). — Nadeln oder Warzen (aus Äther-Alkohol). F: 165—166° (B.).

5-Brom-2-methoxy-benzaldehyd, 5-Brom-salicylaldehyd-methyläther $C_8H_7O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$. *B.* Durch Versetzen von Salicylaldehyd-methyläther mit Brom (PERKIN, *A.* **145**, 304). — Prismen (aus Alkohol). F: 113—114,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem.

5-Brom-2-äthoxy-benzaldehyd, 5-Brom-salicylaldehyd-äthyläther $C_9H_9O_2Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd-äthyläther und Brom (PERKIN, *A.* **145**, 308). — Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 67—68°. Wenig löslich in kaltem Alkohol. — Gibt mit Natriumdisulfit eine krystallinische Verbindung.

Glykosido-[5-brom-salicylaldehyd], Bromhelicin $C_{13}H_{15}O_7Br = C_6H_{11}O_5\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$ s. bei Salicin, Syst. No. 4776.

4-Brom-2-formyl-phenoxyessigsäure, 5-Brom-salicylaldehyd-O-essigsäure $C_9H_7O_4Br = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$. *B.* Beim Versetzen einer konz., heißen, wäßr. Lösung von 2-Formyl-phenoxyessigsäure mit Brom (RÖSSING, *B.* **17**, 2992). Aus 5-Brom-salicylaldehyd durch Erhitzen mit Chloressigsäure, der berechneten Menge KOH und verd. Alkohol auf 140—150° im Druckrohr, neben 5-Brom-cumaron (STOERMER, *A.* **312**, 323). — Nadeln (aus Wasser). F: 163—164° (ST.), 163° (R.). Sublimierbar (ST.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (R.).

5.5'.5''-Tribrom-hydrosalicylamid $C_{21}H_{15}O_3N_2Br_3 = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH(N:CH\cdot C_6H_3Br\cdot OH)_2$. *B.* Aus 5-Brom-salicylaldehyd und NH_3 (PIRIA, *A.* **30**, 175). — Gleicht vollkommen dem 5.5'.5''-Trichlor-hydrosalicylamid (S. 53).

5-Brom-salicylaldoxim $C_7H_6O_2NBr = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-salicylaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol (VISSER, *Ar.* **235**, 554). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129° (V.), 125—126° (AUWERS, WALKER, *B.* **31**, 3042), 126° (STOERMER, *A.* **312**, 323 Anm.).

3.5-Dibrom-2-oxy-benzaldehyd, 3.5-Dibrom-salicylaldehyd $C_7H_4O_2Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd mit überschüssigem Brom (LÖWIG, *Berzelius' Jahresber.* **20**, 313) oder mit 2 Mol.-Gew. Bromwasser (WERNER, *Bl.* [2] **46**, 277). Beim Behandeln von 5-Brom-salicylaldehyd mit Brom (HEERLEIN, *Berzelius' Jahresber.* **25**, 486). Aus Anhydrodisalicylaldehyd und Brom (BRADLEY, *B.* **22**, 1135; B., DAINS, *Am.* **14**, 294). — Hellgelbliche Prismen. F: 82—83° (B.), 85° (TUMMELEY, *A.* **251**, 170). Sublimiert in Blättchen und Nadeln (T.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser (T.). Bildet gelbe Salze (HANTZSCH, *B.* **39**, 3091). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (T.). Gibt in NaOH bei der Oxydation mit H_2O_2 3.5-Dibrom-brenzcatechin (DAKIN, *Am.* **42**, 489). Beim Kochen mit Zinkstaub, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht 3-Brom-salicylaldehyd-triacetat (HEINTSCHEL, *B.* **38**, 2883). Das Natriumsalz gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3.5-Dibrom-salicylaldehyd-triacetat (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1964). 3.5-Dibrom-salicylaldehyd reagiert mit Oxyhydrochinon + H_2SO_4 unter partieller Entbromung; es entsteht ein Fluoron-Farbstoff und ein farbloses Nebenprodukt, das durch Acetylierung eine Verbindung $C_{17}H_{13}O_5Br$ (s. u.) liefert (HEI.). — $NH_4C_7H_3O_2Br_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Äther) (HA.). — Natriumsalz. Dunkelgelbe Körner, die sich an feuchter Luft schwärzen (S., WEN.).

Verbindung $C_{17}H_{13}O_5Br$. *B.* Durch Acetylierung des bei der Kondensation von 3.5-Dibrom-salicylaldehyd mit Oxyhydrochinon auftretenden farblosen Produktes (HEINTSCHEL, *B.* **38**, 2882). — F: 242—243°. — Liefert bei reduzierender Acetylierung eine Verbindung vom Schmelzpunkt 184°.

3.5-Dibrom-2-acetoxy-benzaldehyd $C_9H_6O_3Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot CHO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 3.5-Dibrom-salicylaldehyds mit Essigsäureanhydrid (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1964). Durch Kochen des 3.5-Dibrom-salicylaldehyd-triacetats (S. 56) mit verd. Säuren (S., W.). — Nadeln. F: 90°.

3.5-Dibrom-salicylaldehyd-triacetat $C_{13}H_{12}O_6Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen des Natriumsalzes des 3.5-Dibrom-salicylaldehyds mit Essigsäureanhydrid (SIMONIS, WENZEL, *B.* **33**, 1964). — Prismen (aus Alkohol). F: 103°.

5-Jod-2-oxy-benzaldehyd, 5-Jod-salicylaldehyd $C_7H_5O_2I = HO\cdot C_6H_3I\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von 5-Jod-salicin (Syst. No. 4776) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (VISSER, *Ar.* **235**, 558). — Blaßgelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 102°. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ blau.

Oxim $C_7H_6O_2NI = HO\cdot C_6H_3I\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 5-Jod-salicylaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol (VISSER, *Ar.* **235**, 559). — Blaßgelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 135°.

x.x-Dijod-2-oxy-benzaldehyd, x.x-Dijod-salicylaldehyd $C_7H_4O_2I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Jod auf Salicylaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von HgO (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 205; **59**, 114). — Weiße Nädelchen (aus Ligroin). F: 108° (S.). Sehr leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol, Methylalkohol und Ligroin. — Kondensiert sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu x.x-Dijod-cumarin (Syst. No. 2464).

Oxim $C_7H_5O_2NI_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus x.x-Dijod-salicylaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin in heißer wäßr.-alkoh. Lösung (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 120). — Nädelchen (aus Alkohol). Verkohlt bei 200°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Azin $C_{14}H_8O_2N_2I_4 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_2I_2\cdot OH$. *B.* Beim Vermischen von siedender, schwach alkal. Lösung des x.x-Dijod-salicylaldehyds mit Hydrazinsulfatlösung (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 205; **59**, 119). — Krystalle (aus Benzol). Verkohlt bei 200°, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig.

3-Nitro-2-oxy-benzaldehyd, 3-Nitro-salicylaldehyd $C_7H_5O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Salicylaldehyd mit 3 Tln. Salpetersäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, neben 5-Nitro-salicylaldehyd (MAZZARA, *J.* **1876**, 488; vgl. LÖWIG, *Berzelius' Jahresber.* **20**, 314; BRIGEL, *A.* **135**, 169). — *Darst.* Man gießt langsam unter Kühlung mit Eis 1,5 Tle. rauchende Salpetersäure in ein Gemisch aus 1 Tl. Salicylaldehyd und 5 Tln. Eisessig, so daß die Temperatur nicht über 15° steigt, läßt dann die Temperatur des Gemisches auf 40—45° steigen und gießt schnell in Eiswasser; 100 Tle. des Niederschlages löst man unter Erwärmen in 270 Tln. Wasser und 25 Tln. NaOH und läßt 12 Stdn. stehen. Die auskrystallisierten Natriumsalze werden in der kleinsten Menge heißen Wassers gelöst; beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz des 5-Nitro-salicylaldehyds, beim Eindampfen der Mutterlauge das des 3-Nitro-salicylaldehyds (v. MILLER, *B.* **20**, 1928). Man kann die beiden Aldehyde auch durch $NaHSO_3$ trennen; der 5-Nitro-salicylaldehyd bildet mit $NaHSO_3$ eine feste Verbindung, der 3-Nitro-salicylaldehyd nicht (TÄGE, *B.* **20**, 2109). Trennung der beiden Nitro-salicylaldehyde in Form der Bariumsalze: MA.; T. — Weiße Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 109—110° (v. MI.), 107° (T.), 105—107° (MA.). — Wird von CrO_3 (und Eisessig) zu 3-Nitro-2-oxy-benzoesäure oxydiert (v. MI.), desgl. von Permanganatlösung (T.). Gibt in n-NaOH bei der Oxydation mit H_2O_2 3-Nitro-brenzcatechin (DAKIN, *Am.* **42**, 490). Kondensiert sich mit Acetaldehyd bei Gegenwart von verd. Natronlauge zu 3-Nitro-2-oxy-zimtaldehyd (v. MI., KINKELIN, *B.* **20**, 1933). Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Druck 3-Nitro-salicylaldehyd-triacetat (T.; vgl. AUWERS, BÜRGER, *B.* **37**, 3931). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 170° bis 180° 8-Nitro-cumarin (v. MI., K., *B.* **22**, 1706). — $NaC_7H_4O_4N$. Orangerote Nadeln (v. MI.). — $Ba(C_7H_4O_4N)_2 + 2H_2O$. Gelbrote Prismen (MA.).

Methyläther $C_8H_7O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus dem Silbersalz des 3-Nitro-salicylaldehyds mit Methyljodid in Äther (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **22**, 1709). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 102°.

Triacetat $C_{13}H_{13}O_8N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-salicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid unter Druck (TÄGE, *B.* **20**, 2110; vgl. AUWERS, BÜRGER, *B.* **37**, 3931). — F: 110° (T.). — Wird durch Kochen mit Wasser verseift (T.).

5-Nitro-2-oxy-benzaldehyd, 5-Nitro-salicylaldehyd $C_7H_5O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* und *Darst.* s. bei 3-Nitro-salicylaldehyd. — Weiße Krystalle (aus verd. Essigsäure).

F: 126° (v. MILLER, *B.* **20**, 1929). Rhombisch (DEECKE, *A.* **305**, 187). — Wird von CrO_3 + Eisessig zu 5-Nitro-2-oxy-benzoesäure oxydiert (v. MI.), desgl. von Permanganatlösung (TÄGE, *B.* **20**, 2109). Gibt in NaOH bei der Oxydation mit H_2O_2 4-Nitro-brenzcatechin (DAKIN, *Am.* **42**, 490). Kondensiert sich mit Acetaldehyd bei Gegenwart von verd. Natronlauge zu 5-Nitro-2-oxy-zimtaldehyd (v. MI., KINKELIN, *B.* **20**, 1932). Liefert mit kaltem Essigsäureanhydrid 5-Nitro-salicylaldehyd-triacetat (AUWERS, BÜRGER, *B.* **37**, 3931; vgl. T.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 6-Nitro-cumarin (T.). Die Kondensation mit Oxyhydrochinon führt zu 2.6.7-Trioxy-9-[5-nitro-2-oxy-phenyl]-fluoron, s. nebenstehende Formel (HEINTSCHEL, *B.* **38**, 2880). — $NaC_7H_4O_4N + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser) (v. MI.). — $Ba(C_7H_4O_4N)_2 + 6H_2O$. Gelbe Prismen (MAZZARA, *J.* **1876**, 489). Krystallisiert auch mit $3H_2O$ (T.).

Anhydro-bis-[5-nitro-salicylaldehyd] („Dinitrodisalicylaldehyd") $C_{14}H_8O_7N_2$. *B.* Aus 5-Nitro-salicylaldehyd und Acetylchlorid in Eisessig bei 100° in geringer Ausbeute (BRADLEY, DAINS, *Am.* **14**. 296). Aus Anhydrodisalicylaldehyd und rauchender Salpetersäure bei 0° (B., D.). — F: 221°. Schwer löslich in Alkohol, Essigsäure, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, etwas leichter in Benzol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure 5-Nitro-salicylaldehyd.

5-Nitro-2-methoxy-benzaldehyd, 5-Nitro-salicylaldehyd-methyläther $C_8H_7O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Auflösen von Salicylaldehyd-methyläther in rauchender Salpetersäure (VOSWINCKEL, *B.* **15**, 2027) bei höchstens 15° (SCHNELL, *B.* **17**, 1382). — Nadeln (aus Wasser). F: 88° (V.), 89—90° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (V.). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat 5-Nitro-2-methoxy-zimtsäure (SCH.).

5-Nitro-salicylaldehyd-triacetat $C_{13}H_{13}O_8N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-salicylaldehyd und kaltem Essigsäureanhydrid (AUWERS, BÜRGER, *B.* **37**, 3931; vgl. TÄGE, *B.* **20**, 2110). — Farblose Säulen. F: 114—115° (A., B.), 112° (T.). Sublimierbar (T.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Eisessig, löslich in Äther, Alkohol und Methylalkohol, schwer in Ligroin (A., B.). — Spaltet beim Erhitzen mit Wasser unter Druck 5-Nitro-salicylaldehyd ab (T.).

5-Brom-3-nitro-2-oxy-benzaldehyd, 5-Brom-3-nitro-salicylaldehyd $C_7H_4O_4NBr = HO\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus 5-Brom-salicylaldehyd in Eisessig mittels Salpetersäure (D: 1,4) bei 60—70° (AUWERS, BÜRGER, *B.* **37**, 3935). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 147—148°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, mäßig löslich in Alkohol, Methylalkohol und Äther, schwer in Ligroin.

Derivate von Schwefelanalogen des Salicylaldehyds.

Trimerer Thiosalicylaldehyd, β-Tristhiosalicylaldehyd $C_{21}H_{18}O_3S_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot HC{<}^{S\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)}_{S\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)}{>}S$ s. Syst. No. 2956.

Trimerer Thiosalicylaldehydmethyläther, α- und β-Tristhiosalicylaldehydmethyläther $C_{24}H_{24}O_3S_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC{<}^{S\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}_{S\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}{>}S$ s. Syst. No. 2956.

Polymerer Thiosalicylaldehydmethyläther $(C_8H_8OS)_x = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHS)_x$. *B.* Aus Salicylaldehydmethyläther und farblosem Schwefelammon in Alkohol (BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1448). — Farbloser pulveriger Niederschlag. Wurde nicht rein erhalten (B., F.). F: 85—88° (B., F.). Leicht löslich in Benzol (B., F.). — Beim Erhitzen auf 145°, besser durch Destillation mit Eisenpulver, entsteht 2.2'-Dimethoxy-stilben (Bd. VI, S. 1022, unter No. 1b); bei 250—260° bildet sich Tetrakis-[2-methoxy-phenyl]-thiophen (Syst. No. 2449) (KOPP, *B.* **25**, 601).

Salicylaldehyd-bis-[4-nitro-benzyl]-mercaptal, Salicylal-bis-[4-nitro-benzylsulfid], 2-Oxy-ω.ω-bis-[4-nitro-benzylthio]-toluol $C_{21}H_{18}O_5N_2S_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Man löst das Zinksalz des p-Nitro-benzylmercaptans in mit HCl gesättigtem Alkohol und setzt die berechnete Menge Salicylaldehyd hinzu (SCHAEFFER, MURÚA, *B.* **40**, 2007). — Farblose Prismen (aus absol. Alkohol). F: 152°.

Salicylal-bis-thioglykolsäure $C_{11}H_{12}O_5S_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Beim Versetzen eines Gemisches aus Salicylaldehyd und Thioglykolsäure mit etwas $ZnCl_2$ (BONGARTZ, *B.* **21**, 480). — Krusten (aus Wasser). F: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther.

2. ***3-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 3-Oxy-benzaldehyd, m-Oxy-benzaldehyd*** $C_7H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$.

B. m-Oxy-benzaldehyd entsteht bei der Hydrolyse des Glykosids Salinigrin (Syst. No. 4776) durch Kochen mit verd. Säuren (JOWETT, *Soc.* **77**, 707). Bei der Reduktion von m-Oxybenzoesäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (SANDMANN, *B.* **14**, 969). Durch Oxydation von Arylsulfonsäure-m-tolyl-estern $Ar \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ mit Braunstein und Schwefelsäure zu entsprechenden Derivaten des m-Oxy-benzaldehyds $Ar \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ und Verseifung der letzteren mit konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). Durch Diazotierung von m-Amino-benzaldehyd mit $NaNO_2$ und Salzsäure und Erhitzen der Diazoniumsalzlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 18016; *Frdl.* **1**, 587).

Darst. Man erwärmt m-Nitro-benzaldehyd mit der berechneten Menge einer Lösung von 150 g $SnCl_2 + 2\,H_2O$ in 1 Liter konz. Salzsäure auf 40—50°, bis die Flüssigkeit kein $SnCl_2$ mehr enthält, setzt zu der abgekühlten, filtrierten Lösung eine wäßr. Lösung von $NaNO_2$, bis sich freie salpetrige Säure in der Flüssigkeit nachweisen läßt und fällt durch Zusatz von konz. Salzsäure das Doppelsalz $2\,OHC \cdot C_6H_4 \cdot N_2Cl + SnCl_4$ (Syst. No. 2200); man wäscht das Doppelsalz mit Wasser, befreit es von Salzsäure durch Trocknen an der Luft, zersetzt durch Erwärmen mit Wasser und krystallisiert den aus der abgekühlten Flüssigkeit ausgeschiedenen m-Oxy-benzaldehyd aus Wasser um (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2045). Man kann auch m-Oxy-benzaldehyd ohne Abscheidung des Doppelsalzes mit $SnCl_4$ darstellen, indem man die durch Reduktion von m-Nitro-benzaldehyd mit $SnCl_2$ + Salzsäure erhaltene $SnCl_4$-haltige salzsaure Lösung von m-Amino-benzaldehyd mit dem doppelten Vol. Wasser versetzt, Natriumnitrit hinzufügt, auf 60° und dann zum Sieden erhitzt, die erkaltete Lösung von ausgeschiedenen harzigen Produkten filtriert und den m-Oxy-benzaldehyd durch Schütteln mit Äther auszieht; um ihn von beigemengtem $SnCl_4$ zu befreien, versetzt man ihn mit verd. Schwefelsäure, äthert aus, wiederholt diese Operation 1—2mal und krystallisiert schließlich aus heißem Wasser um (TIE., LU., *B.* **15**, 2046; RIECHE, *B.* **22**, 2348). — Zur Reinigung des m-Oxy-benzaldehyds vgl. SUBAK, *M.* **24**, 167 Anm.

Nadeln (aus heißem Wasser). F: 104° (TIE., LU., *B.* **15**, 2046), 108° (korr.) (JOWETT). Kp: ca. 240° (SANDMANN, *B.* **14**, 969); Kp_{50}: 191° (FRITSCH, *A.* **286**, 6). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (TIE., LU., *B.* **15**, 2046). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, *B.* **28**, 2880; *Ph. Ch.* **18**, 605; A., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 349; A., *Ph. Ch.* **30**, 305, 331, 333, 334; **32**, 48. Acidität: MEYER, *M.* **24**, 834. Die Salze sind in festem Zustande farblos, geben aber gelbe Lösungen (HANTZSCH, *B.* **39**, 3088). Die wäßr. Lösung von m-Oxy-benzaldehyd wird durch $FeCl_3$ schwach violett gefärbt und gibt mit Bleiacetat einen Niederschlag (TIE., LU., *B.* **15**, 2046).

m-Oxy-benzaldehyd gibt mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen Protocatechualdehyd (SOMMER, D. R. P. 155731; *C.* **1904** II, 1631). Wird durch schmelzendes Alkali in m-Oxy-benzoesäure übergeführt (TIE., LU., *B.* **15**, 2047). Bei der Reduktion der wäßr. Lösung mit Natriumamalgan entsteht m-Oxy-benzylalkohol (TIE., LU., *B.* **15**, 2047). Beim Leiten von Chlor in die siedende Lösung von m-Oxy-benzaldehyd in Eisessig erhält man 2.4.6-Trichlor-3-oxy-benzaldehyd (KRAUSE, Dissertation [Heidelberg 1898], S. 20). Durch andauerndes Chlorieren von m-Oxy-benzaldehyd in ca. 10% Wasser enthaltender Essigsäure im Wasserbade entsteht 2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methylal-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Bd. VII, S. 654) (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4118). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. m-Oxy-benzaldehyd in Chloroformlösung erhält man x-Brom-3-oxy-benzaldehyd (S. 62) (DANCKWORTT, *B.* **42**, 4170; vgl. BAUM, D. R. P. 82078; *Frdl.* **4**, 134). Bei gelindem Erwärmen von m-Oxy-benzaldehyd mit 3 Mol.-Gew. Brom in Eisessiglösung wird 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzaldehyd gebildet (S. 62) (KRAUSE, Dissertation [Heidelberg 1898], S. 14). Bei der Einw. von 3 Mol.-Gew. Brom auf die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Oxy-benzaldehyd entsteht Tetrabrom-m-oxy-dihydrobenzaldehyd (S. 21) (Höchster Farbw., D. R. P. 68583; *Frdl.* **3**, 66). Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,4) entstehen 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd[1] (F: 128°) und 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd (F: 166°) (TIE., LU., *B.* **15**, 3054; TIE., *B.* **22**, 2341; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 18016, 20116; *Frdl.* **1**, 586, 587). Mit $NaHSO_3$ gibt m-Oxy-benzaldehyd eine in Wasser leicht lösliche Verbindung (TIE., LU., *B.* **15**, 2047). Behandelt man m-Oxy-benzaldehyd in alkoh.-salzsaurer Lösung mit H_2S unter Kühlung und läßt einige Stunden stehen, so erhält man trimeren 3-Oxy-thiobenzaldehyd (Syst. No. 2956) (KOPP, *A.* **277**, 346). m-Oxy-benzaldehyd gibt mit Hydroxylamin 3-Oxy-benzaldoxim (CLEMM, *B.* **24**, 826). Liefert mit Benzolsulf-hydroxamsäure in alkoh.-alkal. Lösung m-Oxy-benzhydroxamsäure (ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **18** I, 222, 378).

m-Oxy-benzaldehyd liefert beim Digerieren mit Kaliumhydroxyd und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Gefäß bei 100° (TIE., LU., *B.* **15**, 2048) oder beim Kochen seiner Lösung in wäßr. Kalilauge mit Methyljodid (PSCHORR, JÄCKEL, *B.* **33**, 1826) 3-Methoxy-benzaldehyd. Analog erfolgt die Überführung in 3-Äthoxy-benzaldehyd

[1]) Vgl. die Anm. 3 auf S. 62.

(WERNER, *B.* **28**, 2001; SUBAK, *M.* **24**, 169 Anm.). Letzteres entsteht auch beim Kochen von m-Oxy-benzaldehyd mit einer konz. wäßr. Lösung von äthylschwefelsaurem Natrium und Natronlauge (D: 1,33) (W., *B.* **28**, 2001). Kondensation von m-Oxy-benzaldehyd mit β-Naphthol in Eisessig: ROGOW, *J. pr.* [2] **72**, 321. Mit Acetophenon kondensiert sich m-Oxy-benzaldehyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge zu ω-[3-Oxy-benzal]-acetophenon (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 235). Ähnlich entsteht mit α-Hydrindon 2-[3-Oxy-benzal]-indanon-(1) (FEUERSTEIN, *B.* **34**, 413). m-Oxy-benzaldehyd reagiert mit Indandion-(1.3) beim Erhitzen auf 110° unter Bildung von 2-[3-Oxy-benzal]-indandion-(1.3) (v. KOSTANECKI, ŁĄCZKOWSKI, *B.* **30**, 2140). Kondensiert sich mit ω-Chlor-gallacetophenon in verd. Alkohol bei Zusatz von etwas Kalilauge zu 6.7-Dioxy-3-oxo-2-[3-oxy-benzal]-cumaran (Syst. No. 2557) (FRIEDLÄNDER, LÖWY, *B.* **29**, 2433; vgl. KESSELKAUL, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 1888; WOKER, v. KO., TAMBOR, *B.* **36**, 4235). Bei der Einw. der berechneten Menge Essigsäureanhydrid auf die äther. Suspension des Kaliumsalzes des m-Oxy-benzaldehyds bei gewöhnlicher Temperatur entsteht 3-Acetoxy-benzaldehyd (TIE., LU., *B.* **15**, 2047). Kocht man m-Oxy-benzaldehyd mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3—4 Stdn., so erhält man 3-Acetoxy-benzaldiacetat (TIE., LU., *B.* **15**, 2047). Durch 5-stdg. Kochen von m-Oxy-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem, gepulvertem Natriumacetat erhält man 3-Acetoxy-zimtsäure (TIE., LU., *B.* **15**, 2048). Durch Kochen von m-Oxy-benzaldehyd mit propionsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißer Kalilauge wird 3-Oxy-α-methyl-zimtsäure gebildet (WE., *B.* **28**, 2000). Analog gewinnt man mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid 3-Oxy-α-phenyl-zimtsäure (WE., *B.* **28**, 1998). Beim Kochen von m-Oxy-benzaldehyd mit Chloressigsäure und Natronlauge wird 3-Formyl-phenoxyessigsäure gebildet (ELKAN, *B.* **19**, 3043). Durch Erhitzen von m-Oxy-benzaldehyd mit Cyanessigsäure und Eisessig erhält man 3-Oxy-α-cyan-zimtsäure (Syst. No. 1145) (FIQUET, *Bl.* [3] **25**, 594). m-Oxy-benzaldehyd liefert in essigsaurer Lösung mit Semicarbazid das 1-[3-Oxy-benzal]-semicarbazid (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2097). Reaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure s. S. 58. Beim Schütteln von m-Oxy-benzaldehyd mit Anilin und Wasser, zuerst bei Zimmertemperatur, dann bei 35—40° entsteht [3-Oxy-benzal]-anilin (BAMBERGER, MILLER, *A.* **313**, 112). Bei der Kondensation von m-Oxy-benzaldehyd mit sekundären oder tertiären aromatischen Aminen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder anderen Kondensationsmitteln erhält man Derivate des 3-Oxy-4'.4''-di-amino-triphenylmethans, welche zu Farbstoffen oxydiert werden können (Höchster Farbw., D. R. P. 43684, 50286; *Frdl.* **2**, 31, 37; D. R. P. 71156, 74014, 69199; *Frdl.* **3**, 159, 160, 161; CASELLA & Co., D. R. P. 73717; *Frdl.* **3**, 158; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 77135; *Frdl.* **4**, 190). Beim Erhitzen von m-Oxy-benzaldehyd mit Aminoacetal (Bd. IV, S. 308) im Wasserbade bildet sich 3-Oxy-benzalaminoacetal (S. 60) (FRITSCH, *A.* **286**, 6; D. R. P. 86561; *Frdl.* **4**, 1151). Beim Erwärmen mit Hippursäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht 2-Phenyl-4-[3-acetoxy-benzal]-oxazolon-(5) $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C—N=C\cdot C_6H_5$ / $CO—O$ (Syst. No. 4300) (ERLENMEYER jun., WITTENBERG, *A.* **337**, 294). m-Oxy-benzaldehyd liefert in alkoh. Lösung mit Phenylhydrazin [3-Oxy-benzal]-phenylhydrazin (CLEMM, *B.* **24**, 826). Kuppelt nicht mit Diazobenzol (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2094, 2097). Kondensiert sich mit 1 Mol.-Gew. 2-Methyl-indol in absol.-alkoh. Salzsäure zum salzsauren Salz des 2-Methyl-3-[3-oxy-benzal]-indolenins (Syst. No. 3118), mit 2 Mol.-Gew. 2-Methyl-indol in 50%igem Alkohol bei Zusatz von etwas Salzsäure zu [3-Oxy-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3519) (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 309; **38**, 2649). Durch Erhitzen von m-Oxy-benzaldehyd mit Oxindol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Piperidin bildet sich 2-Oxo-3-[3-oxy-benzal]-indolin (Syst. No. 3239) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133; *Bl.* [4] **5**, 1038).

m-Oxy-benzaldehyd dient als Komponente für Triphenylmethanfarbstoffe, z. B. für die Herstellung von Patentblau und Cyanol (vgl. *Schultz, Tab.* No. 543, 545, 546).

$NH_4C_7H_5O_2$. Farblos. Verliert im Exsiccator das NH_3 (HANTZSCH, *B.* **39**, 3089).

3-Methoxy-benzaldehyd $C_8H_8O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation des 3-Methoxy-benzylalkohols mit $K_2Cr_2O_7$ in verd. Schwefelsäure (METTLER, *B.* **39**, 2939). Bei 4-stdg. Digerieren einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol.-Gew. m-Oxy-benzaldehyd, 1 Mol.-Gew. KOH und etwas mehr als 1 Mol.-Gew. CH_3I im geschlossenen Gefäß bei 100° (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2048). Bei 1-stdg. Erhitzen einer Lösung von m-Oxy-benzaldehyd in n-Kalilauge mit CH_3I auf 100° unter Schütteln (PSCHORR, JÄCKEL, *B.* **33**, 1826). — Flüssig. Kp: 230° (Höchster Farbw., D. R. P. 18016; *Frdl.* **1**, 586; T., LU.); Kp_{50}: 143,5° (FRITSCH, *A.* **286**, 6). Flüchtig mit Wasserdampf (M.). D_4^{20}: 1,1187 (F.). n_D^{20}: 1,5530 (F.). — Bei der Nitrierung mit Salpetersäure (D: 1,46) bei 0° bis 10° entstehen 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd, 4-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd[1]) und 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (ULRICH,

[1]) Vgl. die Anm. 3 auf S. 62.

B. **18**, 2572; T., *B.* **22**, 2344; RIECHE, *B.* **22**, 2349; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 18016, 20116; *Frdl.* **1**, 586, 587). Beim Nitrieren mit einer Lösung von KNO_3 in konz. Schwefelsäure unterhalb 20° entstehen zwei Dinitro-3-methoxy-benzaldehyde von den Schmelzpunkten 110° und 155° (S. 63) (T., LU., *B.* **15**, 2055). Läßt man eine alkoholische, mit H_2S gesättigte Lösung von 3-Methoxy-benzaldehyd stehen, so erhält man amorphen, polymeren 3-Methoxy-thiobenzaldehyd (KOPP, *A.* **277**, 347). Leitet man H_2S in eine alkoholisch-salzsaure Lösung von 3-Methoxy-benzaldehyd bei niedriger Temperatur ein, so wird trimerer 3-Methoxy-thiobenzaldehyd (Syst. No. 2956) gebildet (KOPP). 3-Methoxy-benzaldehyd bildet mit Natriumdisulfit eine schwer lösliche Verbindung (T., LU.). Behandelt man die Disulfitverbindung mit KCN und kocht das entstandene rohe 3-Methoxy-mandelsäurenitril mit Jodwasserstoffsäure, so erhält man 3-Oxy-phenylessigsäure (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 831). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 3-Methoxy-benzaldehyd erhält man 3-Methoxy-zimtsäure (T., LU.). Überführung des 3-Methoxy-benzaldehyds in Triphenylmethanfarbstoffe: Höchster Farbw., D. R. P. 46384; *Frdl.* **2**, 31.

3-Äthoxy-benzaldehyd $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von m-Oxy-benzaldehyd, KOH und C_2H_5I in alkoh. Lösung im geschlossenen Gefäß auf 100° (WERNER, *B.* **28**, 2001). Bei mehrstündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. m-Oxy-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. äthylschwefelsaurem Natrium und 1 Mol.-Gew. Natronlauge (D: 1,33) (W.). — *Darst.* Man kocht 1 Mol.-Gew. m-Oxy-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. 10%-iger alkoh. Kalilauge unter allmählichem Zusatz von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Äthyljodid am Rückflußkühler bis zur Neutralisation, destilliert den Alkohol ab, fügt Wasser zu und äthert aus; der entstandene 3-Äthoxy-benzaldehyd wird im Vakuum fraktioniert destilliert (SUBAK, *M.* **24**, 169 Anm.). — Öl. Erstarrt bei Eiskühlung zu einem Krystallbrei (S.). Kp: 245° (W.); Kp_{760}: 245,5° (Höchster Farbw., D. R. P. 46384; *Frdl.* **2**, 34); Kp_{50}: 151° (FRITSCH, *A.* **286**, 6); Kp_{16}: 133° (S.). Flüchtig mit Wasserdampf (Höchst. Farbw.). D_4^{20}: 1,0768 (F.). n_D^{20}: 1,5408 (F.). Gibt eine schwer lösliche Natriumdisulfitverbindung (W.). — Liefert mit 1 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd bei Gegenwart von K_2CO_3 in wäßr. Lösung das Aldol $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$, mit 2 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd bei Gegenwart von alkoh. Kali das Glykol $C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (S.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht 3-Äthoxy-zimtsäure (W.). Überführung des 3-Äthoxy-benzaldehyds in Triphenylmethanfarbstoffe: Höchst. Farbw.

Glykosido-3-oxy-benzaldehyd, Salinigrin $C_{13}H_{16}O_7 = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ s. Syst. No. 4776.

3-Acetoxy-benzaldehyd $C_9H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des m-Oxy-benzaldehyds, erhalten durch Eindampfen der Lösung von 2 Tln. des Aldehyds und 1 Tl. KOH in Wasser, in Äther und der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2047). — Flüssig. Kp: 263°.

3-Formyl-phenoxyessigsäure, m-Aldehydo-phenoxyessigsäure, [3-Oxy-benzaldehyd]-O-essigsäure $C_9H_8O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von m-Oxy-benzaldehyd mit Chloressigsäure und Natronlauge im Wasserbade (ELKAN, *B.* **19**, 3043). — Feine Nadeln (aus Wasser). F: 148°. — Gibt mit Bromwasser eine bei 154° schmelzende Monobromverbindung. — $AgC_9H_7O_4$. Krystalle (aus warmem Wasser).

Äthylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Leiten von HCl in die alkoh. Lösung der 3-Formyl-phenoxyessigsäure (ELKAN, *B.* **19**, 3043). — Langsam erstarrendes Öl. F: 120°.

3-Acetoxy-benzaldiacetat $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 3—4-stdg. Kochen von m-Oxy-benzaldehyd mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2047). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 76°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

3-Oxy-benzaldehyd-[β.β-diäthoxy-äthyl]-imid, [3-Oxy-benzal]-acetalylamin, 3-Oxy-benzalaminoacetal $C_{13}H_{19}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von m-Oxy-benzaldehyd mit einem geringen Überschuß von Aminoacetal (Bd. IV, S. 308) im Wasserbade (FRITSCH, *A.* **286**, 6; D. R. P. 86561; *Frdl.* **4**, 1151). — Nädelchen (aus Ligroin). F: 71°. Nicht destillierbar. — Beim Stehen mit konz. Schwefelsäure entsteht 7-Oxy-isochinolin (Syst. No. 3114).

3-Methoxy-benzaldehyd-[β.β-diäthoxy-äthyl]-imid, [3-Methoxy-benzal]-acetalylamin, 3-Methoxy-benzalaminoacetal $C_{14}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methoxy-benzaldehyd mit einem geringen Überschuß von

Aminoacetal im Wasserbade (FRITSCH, *A.* **286**, 6; D. R. P. 85566; *Frdl.* **4**, 1149). — Farbloses Öl. Kp_{15}: 191°; Kp_{50}: 222°. D_4^{20}: 1,0345. n_D^{20}: 1,5178.

3-Äthoxy-benzaldehyd-[β.β-diäthoxy-äthyl]-imid, [3-Äthoxy-benzal]-acetalylamin, 3-Äthoxy-benzalaminoacetal $C_{15}H_{23}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Äthoxy-benzaldehyd mit einem geringen Überschuß von Aminoacetal im Wasserbade (FRITSCH, *A.* **286**, 6; D. R. P. 85566; *Frdl.* **4**, 1149). — Farbloses Öl. Kp_{35}: 220°; Kp_{50}: 228,5°. D_4^{20}: 1,0175. n_D^{20}: 1,5131.

3-Oxy-benzaldoxim $C_7H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. Zur Konfiguration vgl. DOLLFUS, *B.* **25**, 1912. — *B.* Beim Stehenlassen von m-Oxy-benzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Natriumcarbonat (CLEMM, *B.* **24**, 826). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von m-Oxy-benzaldehyd-phenylhydrazon mit in etwas Wasser gelöstem salzsaurem Hydroxylamin (FULDA, *M.* **23**, 912). — Krystalle (aus heißem Benzol). F: 87,5° (C.), 87—88° (D.). Die bei 87—88° schmelzenden Krystalle gehen bei wiederholtem Umkrystallisieren in Nadeln gleicher Zusammensetzung vom Schmelzpunkt 138° (korr.) über (JOWETT, *Soc.* **77**, 710). Unlöslich in Ligroin und kaltem Benzol, außerordentlich löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in $CHCl_3$ (D.). — Gibt ein krystallisiertes Hydrochlorid, welches bei 140° schmilzt und mit Sodalösung das Oxim vom Schmelzpunkt 87—88° zurückbildet (D.). Liefert mit Essigsäureanhydrid in der Kälte das Acetat (s. u.), beim Kochen mit der 3-fachen Menge Essigsäureanhydrid 3-Acetoxy-benzonitril (C.).

3-Oxy-benzaldoximacetat $C_9H_9O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Lösen von 3-Oxy-benzaldoxim in Essigsäureanhydrid (DOLLFUS, *B.* **25**, 1924). — Glänzende Schüppchen. F: 122°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei Behandlung mit Alkali das 3-Oxy-benzaldoxim zurück.

Oxim der 3-Formyl-phenoxyessigsäure, m-Oximinomethyl-phenoxyessigsäure, Oxim der [3-Oxy-benzaldehyd]-O-essigsäure $C_9H_9O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 3-formyl-phenoxyessigsaurem Natrium, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wäßr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (ELKAN, *B.* **19**, 3052). — Spieße (aus Wasser). F: 145°.

Kohlensäure-amid-[3-oxy-benzalhydrazid], 3-Oxy-benzaldehyd-semicarbazon, 1-[3-Oxy-benzal]-semicarbazid $C_8H_9O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Bei der Einw. von Semicarbazid auf m-Oxy-benzaldehyd in essigsaurer Lösung (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2097). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 198°.

Bis-[3-methoxy-benzal]-hydrazin, 3.3′-Dimethoxy-benzaldazin, symm. Bis-[3-methoxy-phenyl]-azimethylen $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Anisol auf Äthoxalylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht neben p-Methoxy-phenylglyoxylsäure-äthylester der nicht isolierte m-Methoxy-phenylglyoxylsäure-äthylester, welcher nach Verseifung durch Behandlung mit Hydrazinsulfat und Zersetzung der entstandenen Hydrazonverbindung in der Hitze das Aldazin liefert (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 944). — Goldgelbe Blättchen. F: 152°.

2.4.6-Trichlor-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_3O_2Cl_3 = HO \cdot C_6HCl_3 \cdot CHO$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die siedende Lösung von m-Oxy-benzaldehyd in Eisessig (KRAUSE, Dissertation [Heidelberg 1898], S. 20). — Weiße Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 115—116°; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in Ligroin (K., *B.* **32**, 123).

Oxim $C_7H_4O_2NCl_3 = HO \cdot C_6HCl_3 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-3-oxy-benzaldehyd mit Natronlauge und salzsaurem Hydroxylamin (KRAUSE, Dissertation [Heidelberg 1898], S. 21). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Benzol, Ligroin und Chloroform (K., *B.* **32**, 123).

2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_2O_2Cl_4 = HO \cdot C_6Cl_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methylal-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Bd. VII, S. 654) in Eisessig mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure bei 50° (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4123). Beim Erhitzen einer Lösung von Heptachlor-1-methylal-cyclohexen-(3)-on-(5) (Bd. VII, S. 577) in Eisessig mit $SnCl_2$ und konz. Salzsäure im Wasserbade (ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 238). — Nädelchen (aus Benzol). F: 189—190°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin (BI., K.). Löst sich in Natronlauge sowie Sodalösung mit gelber Farbe (BI., K.). Wird aus der alkal. Lösung durch Essigsäure wieder ausgefällt (BI., K.).

2.4.5.6-Tetrachlor-3-äthoxy-benzaldehyd $C_9H_6O_2Cl_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6Cl_4 \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzaldehyd mit Natriumäthylat

und Äthyljodid (BILTZ, KAMMANN, *B.* **34**, 4124). — Nadeln (aus Eisessig). F: 67—68°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2.4.5.6-Tetrachlor-3-acetoxy-benzaldehyd $C_9H_4O_3Cl_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Cl_4\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid (B., K., *B.* **34**, 4123). — Nadeln (aus Eisessig). F: 112°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzaldoxim $C_7H_3O_2NCl_4 = HO\cdot C_6Cl_4\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 2.4.5.6-Tetrachlor-3-oxy-benzaldehyd mit Natronlauge und salzsaurem Hydroxylamin im Wasserbade (B., K., *B.* **34**, 4125). — Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 194—195°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

x-Brom-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_2Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CHO$[1]. *B.* Aus m-Oxy-benzaldehyd und 2 At.-Gew. Brom in Chloroformlösung (DANKWORTT, *B.* **42**, 4170; vgl. BAUM, D. R. P. 82078; *Frdl.* **4**, 134). — Nadeln (aus Wasser). F: 133° (unkorr.) (D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroin (D.). — Kondensation mit Resorcin: D.

6-Chlor-2.4-dibrom-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_3O_2ClBr_2 = HO\cdot C_6HClBr_2\cdot CHO$. *B.* Aus 6-Chlor-3-oxy-benzaldehyd durch Brom in wäßr. Suspension (GEIGY & Co., D. R. P. 213502; *C.* **1909** II, 1514). — Gelblichbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 116°.

2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_3O_2Br_3 = HO\cdot C_6HBr_3\cdot CHO$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. m-Oxy-benzaldehyd und 3 Mol.-Gew. Brom in Eisessiglösung (KRAUSE, Dissertation [Heidelberg 1898], S. 14). — Gelblichweiße Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 119°; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (K., *B.* **32**, 122).

Oxim $C_7H_4O_2NBr_3 = HO\cdot C_6HBr_3\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Bei der Oximierung von 2.4.6-Tribrom-3-oxy-benzaldehyd, neben geringen Mengen eines bei 226° schmelzenden Körpers (K., *B.* **32**, 122). — Krystalle (aus Eisessig oder Xylol). F: 186°.

2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_7O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Bei der Nitrierung von 3-Methoxy-benzaldehyd mit Salpetersäure (D: 1,46) bei 0° bis 10°, neben 4-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd[2]) und 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (Höchster Farbw., D. R. P. 18016, 20116; *Frdl.* **1**, 586, 587; ULRICH, *B.* **18**, 2572; TIEMANN, *B.* **22**, 2345; RIECHE, *B.* **22**, 2349). — *Darst.* Man trägt 25 g 3-Methoxy-benzaldehyd in 5 Tle. stark gekühlter Salpetersäure (D: 1,46) ein und läßt dann 1 Stde. lang bei 10° stehen (FRIEDLÄNDER, SCHREIBER, *B.* **28**, 1385). Man löst das entstandene Gemisch der isomeren Nitroverbindungen in siedendem Benzol; beim Erkalten der Lösung krystallisiert 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd aus; die beiden anderen Isomeren können nach Entfernung des Benzols durch Destillation mit Wasserdampf getrennt werden, mit welchem nur der 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd leicht flüchtig ist (T.; R.). — Dicke Tafeln oder Säulen (aus heißem Benzol). F: 102° (T.; R.). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und siedendem Benzol (R.). — Wird durch Einw. von Kaliumpermanganat oder Kochen mit Silberoxyd zu 2-Nitro-3-methoxy-benzoesäure oxydiert (R.). Wird von Zinn + Eisessig zu 7-Methoxy-anthranil (Syst. No. 4222) reduziert (F., SCH.). Liefert mit Aceton in Gegenwart von etwas Natronlauge 7.7′-Dimethoxy-indigo (Syst. No. 3637) (R.).

Oxim $C_8H_8O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd und Hydroxylamin (RIECHE, *B.* **22**, 2350). — Krystalle (aus Wasser). F: 170°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht zersetzt. Versetzt man die alkoh. oder alkal. Lösung des Oxims mit Natriumnitrit und säuert mit verd. Schwefelsäure an, so wird beim Erwärmen 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd zurückgebildet.

4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd[3]) $C_7H_5O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Nitrieren von m-Oxy-benzaldehyd mit Salpetersäure (D: 1,4), neben 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd (Höchster Farbw., D. R. P. 18016, 20116; *Frdl.* **1**, 586, 587; TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2053, 3052; T., *B.* **22**, 2341). — *Darst.* Man trägt 1 Tl. m-Oxy-benzaldehyd in 10 Tle. ca. 35° warmer

[1]) Diese Verbindung ist 6-Brom-3-oxy-benzaldehyd, wie PSCHORR (*A.* **391**, 23) nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] nachweist.

[2]) Vgl. die folgende Anm.

[3]) Diese Konstitution der als 5-Nitro-3-oxy-benzaldehyd beschriebenen Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von FRIEDLÄNDER, SCHENK (*B.* **47**, 3043, 3045) festgestellt worden.

Salpetersäure (D: 1,1) ein, wobei man gegen Schluß der Reaktion durch Einwerfen von Eis einer Erwärmung der Masse über 60° vorbeugt, versetzt die Lösung mit 5 Tln. Wasser und zieht den Niederschlag mit heißem Chloroform, welches den größten Teil des 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyds löst, kurze Zeit aus; das Ungelöste wird in heißem Wasser aufgenommen, die Lösung auf 50° abgekühlt und der sich abscheidende 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd abfiltriert; aus dem Filtrat krystallisiert reiner 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd (PSCHORR, SEIDEL, *B.* **34**, 4000). — Gelbe Blättchen. F: 128° (Höchster Farbw.; T., L., *B.* **15**, 2053). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$ (T., L., *B.* **15**, 2053), schwer in Ligroin (T., L., *B.* **15**, 3056). — Gibt mit phenylessigsaurem Natrium in Gegenwart von Acetanhydrid 4-Nitro-3-acetoxy-α-phenyl-zimtsäure (P., *B.* **39**, 3123).

4-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd[1]) $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd durch Methylierung (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2054). Durch Nitrieren von 3-Methoxy-benzaldehyd mit Salpetersäure (D: 1,46) bei 0° bis 10°, neben 2-Nitro- und 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (ULRICH, *B.* **18**, 2572; T., *B.* **22**, 2345; RIECHE, *B.* **22**, 2349; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 18016, 20116; *Frdl.* **1**, 586, 587). Isolierung aus dem Gemisch mit den isomeren Nitroverbindungen s. bei 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd, S. 62. — F: 104—105° (L., *B.* **15**, 3057), 104° (T., *B.* **22**, 2345; R., *B.* **22**, 2354). Kaum flüchtig mit Wasserdämpfen (R., *B.* **22**, 2354). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin (R., *B.* **22**, 2354). — Gibt mit Aceton und Natron bei 126° schmelzende Krystalle, aber keinen blauen Farbstoff (U., *B.* **18**, 2572; vgl. T., L., *B.* **15**, 3055).

Ein wahrscheinlich unreines Präparat von 4-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd wurde von ULRICH (*B.* **18**, 2572) und RIECHE (*B.* **22**, 2359) durch Behandeln einer alkal. Lösung von (wahrscheinlich unreiner) 4-Nitro-3-methoxy-zimtsäure mit einer 1%igen Lösung von Kaliumpermanganat erhalten. Nadeln. F: 62° (U.). Löslich in Alkohol, Wasser, Benzol usw. (U.). Beim Austausch der Nitrogruppe gegen OH wurde Vanillin erhalten (U.). Mit Aceton und Natron entstanden bei 84° schmelzende Krystalle (U.).

Oxim[1]) $C_8H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH{:}N \cdot OH$. *B.* Durch Oximierung von 4-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (RIECHE, *B.* **22**, 2355). — F: 148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin.

6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Durch Nitrieren von m-Oxy-benzaldehyd mit Salpetersäure (D: 1,4), neben 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd[1]) (Höchster Farbw., D. R. P. 18016, 20116; *Frdl.* **1**, 586, 587; TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2053, 3055; T., *B.* **22**, 2341). — *Darst.* s. bei 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd, S. 62. — Nadeln. F: 166° (T., L., *B.* **15**, 2054). In Wasser leichter löslich als 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd; sehr schwer löslich in $CHCl_3$ und Benzol (T., L., *B.* **15**, 2054), schwer in Ligroin (T., L., *B.* **15**, 3056). — Gibt mit phenylessigsaurem Natrium in Gegenwart von Acetanhydrid 6-Nitro-3-oxy-α-phenyl-zimtsäure (PSCHORR, *B.* **39**, 3122).

6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd $C_8H_7O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd durch Methylierung (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2055). Aus 3-Methoxy-benzaldehyd durch Nitrierung mit Salpetersäure bei 0° bis 10°, neben 2-Nitro- und 4-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd[1]) (Höchster Farbw., D. R. P. 18016, 20116; *Frdl.* **1**, 586, 587; ULRICH, *B.* **18**, 2572; T., *B.* **22**, 2344; RIECHE, *B.* **22**, 2349). Trennung von den isomeren Nitro-3-methoxy-benzaldehyden s. bei 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd, S. 62. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 82—83° (T., L., *B.* **15**, 2055). Mit Wasserdämpfen leicht flüchtig (T., L., *B.* **15**, 3057). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (T., L., *B.* **15**, 2054, 3056). — Liefert mit Aceton und Natronlauge einen blauen Farbstoff (T., L., *B.* **15**, 3055).

Oxim $C_8H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH{:}N \cdot OH$. *B.* Durch Oximierung von 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (RIECHE, *B.* **22**, 2353). — F: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Aceton, schwieriger in Benzol, unlöslich in Ligroin.

x.x-Dinitro-3-methoxy-benzaldehyd vom Schmelzpunkt 110°, α-[Dinitro-m-methoxy-benzaldehyd] $C_8H_6O_6N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Eintragen von 3-Methoxy-benzaldehyd in eine Lösung von KNO_3 in konz. Schwefelsäure bei höchstens 20° entstehen zwei Dinitroderivate, die man durch siedendes Wasser trennt, in dem die α-Verbindung leicht löslich, die β-Verbindung nahezu unlöslich ist (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2055). — Nadeln (aus Wasser). F: 110°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

x.x-Dinitro-3-methoxy-benzaldehyd vom Schmelzpunkt 155°, β-[Dinitro-m-methoxy-benzaldehyd] $C_8H_6O_6N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CHO$. *B.* Siehe die α-Verbindung. — Derbe Prismen (aus Benzol). F: 155°; fast unlöslich in siedendem Wasser; löslich in warmem Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol (TIEMANN, LUDWIG, *B.* **15**, 2055).

---

[1]) Vgl. die Anm. 3 auf S. 62.

Trimerer 3-Oxy-thiobenzaldehyd $C_{21}H_{18}O_3S_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot HC<{S\cdot CH(C_6H_4\cdot OH) \atop S\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)}>S$ s. Syst. No. 2956.

Trimerer 3-Methoxy-thiobenzaldehyd $C_{24}H_{24}O_3S_3 =$ $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC<{S\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3) \atop S\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}>S$ s. Syst. No. 2956.

Amorpher polymerer 3-Methoxy-thiobenzaldehyd $(C_8H_8OS)_X = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHS)_X$. *B.* Scheidet sich beim Stehen einer mit H_2S gesättigten alkoh. Lösung von 3-Methoxy-benzaldehyd ab (KOPP, *A.* **277**, 347). — Rotgelbe pflasterartige Masse. Sintert bei 90°, schmilzt bei 95—97°. Löst sich schwer in Alkohol, aber sehr leicht in Äthyljodid. — Durch 2-stdg. Erhitzen auf 160° oder durch 1-tägiges Erhitzen der mit wenig Jod versetzten Lösung in Äthyljodid entsteht trimerer 3-Methoxy-thiobenzaldehyd (Syst. No. 2956). Zerfällt beim Erhitzen mit Eisenpulver in FeS und 3.3'-Dimethoxy-stilben.

3. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 4-Oxy-benzaldehyd, p-Oxy-benzaldehyd*** $C_7H_6O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CHO$.

V. Im gelben und roten Xanthorrhoea-Harz (BAMBERGER, *M.* **14**, 339, 342; TSCHIRCH, HILDEBRAND, *Ar.* **234**, 699, 705).

B. Man gießt allmählich etwas mehr als die berechnete Menge Chloroform in eine auf 50—60° erwärmte Lösung von 20 Tln. Phenol in 60 Tln. NaOH und 120 Tln. Wasser, kocht schließlich ½ Stde. lang und destilliert das freie Chloroform ab; den Rückstand säuert man mit verd. Schwefelsäure stark an und destilliert Phenol und den gleichzeitig entstandenen Salicylaldehyd mit Wasserdampf ab; den Destillationsrückstand filtriert man heiß vom Harz ab und schüttelt das Filtrat mit Äther aus (REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 824; TIE., HERZFELD, *B.* **10**, 63, 213); das Mengenverhältnis der beiden Oxybenzaldehyde hängt wenig von der Natur des Alkalis (NaOH oder KOH) ab (REI., TIE.). Durch 4-stdg. Einleiten von HCl in ein auf 40° erwärmtes Gemisch von 20 g Phenol, 20 g wasserfreier Blausäure und 30 g Benzol, welches in einer Kältemischung mit 30 g $AlCl_3$ versetzt wurde, und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Kochen mit verd. Salzsäure (Ausbeute ca. 30% der Theorie) (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1766; GATT., *A.* **357**, 322; BAYER & Co., D. R. P. 101333; *C.* **1899** I, 960; vgl. auch D. R. P. 106508; *C.* **1900** I, 742). Man läßt auf Phenol Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), dargestellt durch Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* **1899** II, 926; *Frdl.* **5**, 102), in saurer Lösung einwirken, behandelt die als primäres Reaktionsprodukt entstehende Verbindung $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_3(CH_3)(SO_3H)$ mit essigsaurem Anilin und Natriumacetat und spaltet das so gebildete Anilinderivat durch Lösen in Soda oder Natriumdisulfit und Einleiten von Wasserdampf (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Man kondensiert Phenol mit Formaldehyd und p-toluidinsulfonsaurem Natrium unter Zufügung eines Oxydationsmittels (Kaliumdichromat oder Kupferchlorid) und zerlegt das entstandene Kondensationsprodukt mit Säure; man treibt den neben p-Oxy-benzaldehyd entstandenen Salicylaldehyd mit Wasserdampf über (WALTER, D. R. P. 118567; *C.* **1901** I, 652). Man oxydiert p-Tolylacetat mit Chromsäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, Eisessig und Schwefelsäure und zersetzt das hierbei entstehende 4-Acetoxy-benzaldehyd-diacetat durch Kochen mit Säuren (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 357). Man oxydiert Arylsulfonsäure-p-tolylester zu Arylsulfonsäureestern des p-Oxy-benzaldehyds und verseift diese mit konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162322; *C.* **1905** II, 726). Aus p-Amino-benzaldehyd durch Diazotieren in heißer salzsaurer Lösung (WALTHER, BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **57**, 538). Aus Anisaldehyd durch Erhitzen mit verd. Salzsäure im Druckrohr auf 190—200° (BÜCKING, *B.* **9**, 528) oder durch Behandlung mit Aluminiumchlorid (DREYFUS, D. R. P. 193958; *C.* **1908** I, 1112). Aus dem Glykosid Dhurrin durch Spaltung mittels Emulsins oder verd. Säuren (DUNSTAN, HENRY, *Ch. N.* **85**, 301). Aus p-Oxy-phenylglyoxylsäure durch Kochen mit Dimethylanilin (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 948).

Nadeln (aus Wasser). Riecht schwach, aber angenehm aromatisch (REI., TIE.). F: 115—116° (REI., TIE.). Sublimiert unzersetzt (BÜ.). Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdämpfen (REI., TIE.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser (BÜ.; REI., TIE.). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: WERNER, Ж. **17**, 410. D^{130}: 1,1291 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, INNES, *B.* **28**, 2880; *Ph. Ch.* **18**, 606; AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 341; AU., SMITH, BARTSCH, *Ph. Ch.* **30**, 305, 323; AU., BAR., DOHRN, SM., *Ph. Ch.* **32**, 48. n_α^{130}: 1,57055 (EI., BE., HE.) Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **95**, 1814. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 793,07 Cal., bei konstantem Druck: 793,3 Cal. (DELÉPINE, RIVALS, *C. r.* **129**, 521). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 319. p-Oxy-benzaldehyd bildet

nur farblose Salze (HANTZSCH, *B.* **39**, 3088). Absorbiert 1 Mol. Ammoniakgas (HERZFELD, *B.* **10**, 1270). Verhält sich beim Titrieren mit Alkalien gegen Helianthin neutral (ASTRUC, MURCO, *C. r.* **131**, 943), gegen Phenolphthalein (AST., MU.; H. MEYER, *M.* **24**, 835) und Poirrierblau (AST., MU.) aber wie eine einbasische Säure. Wärmetönung beim Neutralisieren mit NaOH: WERNER; BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 173.

Oxydationsmittel wirken auf p-Oxy-benzaldehyd in Lösung nur langsam ein, beim Schmelzen mit Ätzkali wird aber leicht p-Oxy-benzoesäure gebildet (BÜCKING, *B.* **9**, 529). p-Oxy-benzaldehyd gibt mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen Protocatechualdehyd (SOMMER, D. R. P. 155731; *C.* **1904** II, 1631). In Natronlauge oxydiert H_2O_2 zu Hydrochinon (DAKIN, *Am.* **42**, 490). Mit Natriumamalgam entstehen je nach der Verdünnung 4.4'-Dioxy-hydrobenzoin und Iso-4.4'-dioxy-hydrobenzoin (Bd. VI, S. 1168) (HERZFELD, *B.* **10**, 1267, 1268; TIEMANN, *B.* **19**, 357). Wird die Reduktion in verd. Alkohol vorsichtig unter Vermeidung der Erwärmung und in stets sauer gehaltener Lösung ausgeführt, so entsteht neben diesen beiden Stereoisomeren auch p-Oxy-benzylalkohol (BIEDERMANN, *B.* **19**, 2374). Läßt man p-Oxy-benzaldehyd (besser p-Acetoxy-benzaldehyd) mit Zinkstaub und Eisessig gelinde kochen, so entsteht das Diacetat des Iso-4.4'-dioxy-hydrobenzoins (TIE., *B.* **19**, 355); bei mehrtägigem Kochen von p-Oxy-benzaldehyd mit Essigsäure und Zinkstaub wird viel p-Kresol gebildet (TIE., *B.* **24**, 3170). p-Oxy-benzaldehyd gibt nicht die CANNIZZAROsche Reaktion (ausgeführt mit feingepulvertem Ätzkali) (RAIKOW, RASCHTANOW, *C.* **1902** I, 1213). Beim Chlorieren von p-Oxy-benzaldehyd in warmer, 5% Wasser enthaltender Essigsäure entsteht α-Heptachlorcyclohexenon (Bd. VII, S. 51) (BILTZ, *B.* **37**, 4003), während die Einw. von Chlor auf die warme, wasserfreie, essigsaure Lösung 3.5-Dichlor-4-oxy-benzaldehyd ergibt (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2356). Chloriert man p-Oxy-benzaldehyd in kalter Chloroformlösung, so erhält man erst 3-Chlor- und später 3.5-Dichlor-4-oxy-benzaldehyd (BILTZ, *B.* **37**, 4031). Behandelt man p-Oxy-benzaldehyd mit der äquimolekularen Menge Brom in Chloroform unter Kühlung, so erhält man 3-Brom-4-oxy-benzaldehyd, neben wenig 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd (PAAL, *B.* **28**, 2409). Letzterer bildet sich als Hauptprodukt, wenn man in Eisessiglösung mit der berechneten Menge Brom unter Kühlung arbeitet (PAAL). Läßt man 2 Mol.-Gew. Bromwasser auf 1 Mol.-Gew. p-Oxy-benzaldehyd einwirken, so erhält man gleichfalls 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd (WERNER, *Bl.* [2] **46**, 277; vgl. HERZFELD, *B.* **10**, 2198), während überschüssiges Bromwasser 2.4.6.6-Tetrabrom-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Bd. VII, S. 146) liefert (WERNER). Kocht man p-Oxy-benzaldehyd mit 2 Tln. (1 Mol.-Gew.) Jod in wäßr. Alkohol, so bildet sich wenig 3-Jod-4-oxy-benzaldehyd und — in annähernd halber theoretischer Ausbeute — 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd; letzterer entsteht in quantitativer Ausbeute, wenn man die Jodierung bei Gegenwart von Jodsäure vornimmt (PAAL). Er entsteht ferner fast ausschließlich bei der Einw. von Jod unter Zusatz von HgO auf p-Oxy-benzaldehyd in wäßr.-alkoh. Lösung (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 205). Die Einw. von salpetriger Säure auf p-Oxy-benzaldehyd führt zu 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd (PINNOW, KOCH, *B.* **30**, 2857, Anm. 2). Eben diesen erhält man aus p-Oxy-benzaldehyd durch Erwärmen mit sehr verd. Salpetersäure (MAZZARA, *G.* **7**, 285; *J.* **1877**, 617) oder durch Behandlung mit Salpeterschwefelsäure (HER., *B.* **10**, 1269). Beim Einleiten von H_2S in eine gekühlte alkoholisch-salzsaure Lösung von p-Oxy-benzaldehyd entsteht nur die β-Form des trimeren 4-Oxy-thiobenzaldehyds (Syst. No. 2956) (KOPP, *A.* **277**, 349; WÖRNER, *B.* **29**, 140). Trockner p-Oxy-benzaldehyd addiert fast 2 Mol. HBr (ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 758); addiert auch Chlorwasserstoff unter Bildung einer krystallinischen Verbindung (SCHIMETSCHEK, *M.* **27**, 6. Anm. 2). p-Oxy-benzaldehyd gibt in alkoh. Lösung mit alkal. Hydroxylaminlösung 4-Oxy-benzaldoxim (LACH, *B.* **16**, 1785). Gibt nicht die Aldehydreaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** II, 366; ANG., CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **18** I, 221, 378). Verbindet sich nicht mit Phosphorsäure (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). p-Oxy-benzaldehyd wird der äther. Lösung durch Schütteln mit Alkalidisulfitlösung entzogen; die Verbindung mit $NaHSO_3$ ist leicht löslich (BÜCKING, *B.* **9**, 528; REIMER, TIE., *B.* **9**, 825). p-Oxy-benzaldehyd liefert beim Erwärmen mit $ZnCl_2$ in Eisessig das Kondensationsprodukt $C_{14}H_{10}O_3$ (S. 67) (BOURQUIN, *B.* **17**, 503).

Durch Kochen von p-Oxy-benzaldehyd mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali gewinnt man Anisaldehyd (TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 63). Das Natriumsalz des p-Oxy-benzaldehyds reagiert mit Chlormethyläther in Toluol unter Bildung von 4-Methoxymethoxy-benzaldehyd (S. 74) (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). Über Farbstoffe, welche durch Kondensation von p-Oxy-benzaldehyd und Phenol durch Schwefelsäure entstehen vgl.: LIEBERMANN, *B.* **11**, 1437; ZULKOWSKY, *M.* **5**, 115. Über ein aus p-Oxy-benzaldehyd, β-Naphthol und konz. Schwefelsäure entstehendes Kondensationsprodukt („Melinointrisulfonsäure") vgl.: TRZCINSKI, *B.* **16**, 2836; **17**, 499; CLAISEN, *B.* **19**, 3318 Anm. Die Kondensation von p-Oxy-benzaldehyd mit β-Naphthol in Eisessig führt zu ms-[4-Oxy-phenyl]-dinaphthopyran $HO\cdot C_6H_4\cdot CH<\substack{C_{10}H_6\\C_{10}H_6}>O$ (FOSSE, *C. r.* **137**, 860; ROGOW, *J. pr.*

[2] **72**, 320). p-Oxy-benzaldehyd liefert mit Oxyhydrochinon + H_2SO_4 2.6.7-Trioxy-9-[4-oxy-phenyl]-fluoron, s. nebensteh. Formel (LIE., LINDENBAUM, *B.* **37**, 2733).

HO·C_6H_2(:O)< C(C_6H_4·OH) , O >C_6H_2(·OH)·OH

Durch Eintragen von konz. Salzsäure in eine eisgekühlte Lösung von p-Oxy-benzaldehyd in Aceton und Zersetzen des abgeschiedenen Hydrochlorids mit Wasser erhält man die labile grüne Modifikation des Bis-[4-oxy-benzal]-acetons (Syst. No. 781); daneben entsteht etwas [4-Oxy-benzal]-aceton (S. 131) (ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **36**, 131, 134). Versetzt man gleiche Teile p-Oxy-benzaldehyd und Acetophenon in alkoh. Lösung mit Natronlauge, so bildet sich ω-[4-Oxy-benzal]-acetophenon (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 236). p-Oxy-benzaldehyd gibt mit α-Hydrindon in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge 2-[4-Oxy-benzal]-indanon-(1) (FEUERSTEIN, *B.* **34**, 413). Kondensiert sich mit α.α'-Diphenyl-aceton unter dem Einfluß von HCl zu δ-Chlor-β-oxo-α.γ-diphenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-butan (S. 214) (SCHIMETSCHEK, *M.* **27**, 5). Reagiert mit Indandion-(1.3) beim Erhitzen auf 110° unter Bildung von 2-[4-Oxy-benzal]-indandion-(1.3) (v. KO., ŁĄCZKOWSKI, *B.* **30**, 2141). Beim Erhitzen von p-Oxy-benzaldehyd mit Benzil und konz. Ammoniak entsteht Oxylophin $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot NH \\ C_6H_5\cdot C\cdot N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot OH$ (Syst. No. 3518) (JAPP, ROBINSON, *B.* **15**, 1269). Ein analoges Produkt (Syst. No. 3519) entsteht mit Phenanthrenchinon und Ammoniak (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* **41**, 150). p-Oxy-benzaldehyd reagiert mit ω-Chlor-gallacetophenon in verd. Alkohol bei Zusatz von etwas Kalilauge unter Bildung von 6.7-Dioxy-3-oxo-2-[4-oxy-benzal]-cumaran (Syst. No. 2557) (FRIEDLÄNDER, LÖWY, *B.* **29**, 2434; vgl. KESSELKAUL, v. KO., *B.* **29**, 1888; WOKER, v. KO., TAMBOR, *B.* **36**, 4235). Läßt man Essigsäureanhydrid auf das Kaliumsalz des p-Oxy-benzaldehyds in Äther bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so erhält man 4-Acetoxy-benzaldehyd (TIE., HER.). Eben dieser entsteht durch Kochen von p-Oxy-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Destillation des Reaktionsproduktes (RICHTER, *B.* **34**, 4293) oder durch Erhitzen von p-Oxy-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 180° (BARBIER, *Bl.* [2] **33**, 54). Bei mehrstündigem Kochen von p-Oxy-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid (TIE., HER.) oder bei Behandlung des Aldehyds mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1220) resultiert 4-Acetoxy-benzaldiacetat. Durch Erhitzen von p-Oxy-benzaldehyd-natrium mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man 4-Acetoxy-zimtsäure (TIE., HER.; EIGEL, *B.* **20**, 2529). Beim Zusammenschmelzen von p-Oxy-benzaldehyd mit Chloressigsäure unter Zusatz von NaOH bis zu alkal. Reaktion entsteht 4-Formyl-phenoxyessigsäure (ELKAN, *B.* **19**, 3041). p-Oxy-benzaldehyd liefert beim Erhitzen mit Cyanessigsäure und Eisessig 4-Oxy-α-cyan-zimtsäure (Syst. No. 1145) (FIQUET, *Bl.* [3] **25**, 594). Erwärmt man p-Oxy-benzaldehyd mit der äquimolekularen Menge Cyanessigester in absol. Alkohol bei Gegenwart von etwas Natriumäthylat, so entsteht 4-Oxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester (RIEDEL, *J. pr.* [2] **54**, 534). p-Oxy-benzaldehyd kondensiert sich mit der äquimolekularen Menge Oxalessigester bei Gegenwart von Diäthylamin oder Chlorwasserstoff zu 4.5-Dioxo-2-[4-oxy-phenyl]-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2625) (GAULT, *Bl.* [3] **35**, 1271). Einw. von Benzol-sulfhydroxamsäure s. bei Einw. von Hydroxylamin. p-Oxy-benzaldehyd verbindet sich mit salzsaurem Anilin zu dem Hydrochlorid der Verbindung $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 991). Liefert mit Anilin beim Verdunsten der äther. Lösung [4-Oxy-benzal]-anilin (HER., *B.* **10**, 1271). Gibt beim Erwärmen mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ 4-Oxy-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan (O. FISCHER, *B.* **14**, 2523). Kondensation von p-Oxy-benzaldehyd mit β-Naphthylamin in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Salzsäure bei 150°: ROGOW. p-Oxy-benzaldehyd gibt beim Erhitzen mit o-Amino-benzylamin in alkoh. Lösung 2-[4-Oxy-phenyl]-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3512) (BUSCH, DIETZ, *J. pr.* [2] **53**, 425). Liefert beim Erhitzen mit oxalsaurem Diacetonamin und Alkohol das Oxalat des 4-Oxo-2.2-dimethyl-6-[4-oxy-phenyl]-piperidins (Syst. No. 3239) (ANTRICK, *A.* **227**, 372). Reagiert mit p-Amino-acetophenon — auch bei Gegenwart von Kali — in Alkohol unter Bildung von 4-[4-Oxy-benzalamino]-acetophenon (SCHOLTZ, HUBER, *B.* **37**, 395). Durch Erhitzen gleichmolekularer Mengen von p-Oxy-benzaldehyd, Hippursäure und entwässertem Natriumacetat mit 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid erhält man die Verbindung $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C\cdot N{:}C\cdot C_6H_5$ (mit $\underset{|}{C}$—CO—O—$\underset{|}{C}$) (Syst. No. 4300) (ERLENMEYER jun., HALSEY, *A.* **307**, 139; vgl. ER. jun., *A.* **337**, 265, 286). Liefert mit 4-Amino-phenylarsinsäure ein Kondensationsprodukt (SPEYERsche Studienstiftung, D. R. P. 193542; *C.* **1908** I, 998). Beim Erwärmen von p-Oxy-benzaldehyd mit salzsaurem N-Methyl-hydroxylamin in absol. Alkohol erhält man salzsaures N-Methyl-p-oxy-isobenzaldoxim (BECKMANN, *A.* **365**, 210). p-Oxy-benzaldehyd bildet mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid bei Wasserbadtemperatur p-Propenyl-phenol (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 303). Durch Erhitzen von 3-Oxo-cumaran mit p-Oxy-benzaldehyd in alkoh. Lösung unter Zusatz von konz. Salzsäure entsteht 3-Oxo-

2-[4-oxy-benzal]-cumaran (Syst. No. 2515) (STOERMER, BARTSCH, *B.* **33**, 3178). Eine analoge Verbindung bildet sich bei der Kondensation von 3-Oxo-thionaphthen-dihydrid-(2.3) mit p-Oxy-benzaldehyd (FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 351). Durch Erhitzen von p-Oxy-benzaldehyd mit Chinaldin und Zinkchlorid gelangt man zum 2-[4-Oxy-styryl]-chinolin (Syst. No. 3119) (WALLACH, WÜSTEN, *B.* **16**, 2009; DZIERZGOWSKI, *B.* **27**, 1982). Durch Erhitzen von p-Oxy-benzaldehyd mit Oxindol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Piperidin bildet sich 2-Oxo-3-[4-oxy-benzal]-indolin (Syst. No. 3239) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133; *Bl.* [4] **5**, 1038). p-Oxy-benzaldehyd reagiert mit Indican beim Erhitzen mit wäßr. Oxalsäurelösung unter Bildung von 3-Oxo-2-[4-oxy-benzal]-indolin (Syst. No. 3239) (PERKIN, THOMAS, *Soc.* **95**, 799). Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen p-Oxy-benzaldehyd und Barbitursäure in Alkohol oder Wasser erhält man [4-Oxy-benzal]-barbitursäure $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C<\begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix}>CO$ (Syst. No. 3637) (WEINSCHENK, *B.* **34**, 1686). Durch Kochen von p-Oxy-benzaldehyd mit 5-Oxo-3-phenyl-isoxazolin in alkoh. Lösung entsteht 5-Oxo-3-phenyl-4-[4-oxy-benzal]-isoxazolin (Syst. No. 4300) (WAHL, MEYER, *C. r.* **146**, 639; *Bl.* [4] **3**, 954).

Die wäßr. Lösung des p-Oxy-benzaldehyds wird durch Eisenchlorid schwach violett gefärbt (BÜCKING, *B.* **9**, 529; REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 825). Farbenreaktionen des p-Oxy-benzaldehyds mit Phenolen und verschiedenen acyclischen, isocyclischen und heterocyclischen Verbindungen: FLEIG, *Bl.* [4] **3**, 1038.

$C_7H_6O_2 + NH_3$. *B.* Aus p-Oxy-benzaldehyd und trocknem Ammoniak (HERZFELD, *B.* **10**, 1270). Öl. Wird langsam beim Stehen an der Luft, sofort durch Säuren und Alkalien in seine Bestandteile gespalten.

Verbindung $C_{14}H_{10}O_3$. *B.* Aus p-Oxy-benzaldehyd und $ZnCl_2$ in Eisessig beim Erwärmen (BOURQUIN, *B.* **17**, 503). — Rote amorphe Flocken. Löslich in Alkohol und Alkalien mit violetter Farbe. Unlöslich in $NaHSO_3$.

Funktionelle Derivate des p-Oxy-benzaldehyds.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

4-Methoxy-benzaldehyd, Anisaldehyd $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot O-\langle\begin{smallmatrix} 3 & 2 \\ 4 & 1 \\ 5 & 6 \end{smallmatrix}\rangle-CHO$. Diese Stellungsbezeichnung gilt auch für die von „Anisaldehyd“ abgeleiteten Namen.

V. und B. Findet sich als Produkt der Luftoxydation in jedem anetholhaltigen äther. Öle (*Gildem.-Hoffm.* **2**, 401; **3**, 378), so z. B. in russischem Anisöl (BOUCHARDAT, TARDY, *C. r.* **122**, 200, 624; vgl. dazu SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1896**, S. 7), in bitterem Fenchelöl (TA., *Bl.* [3] **17**, 661), in chinesischem Sternanisöl (Badianöl) (TA., *Bl.* [3] **27**, 990). Kommt ferner vor im Cassieblütenöl aus Acacia Farnesiana (SCH. & Co., D. R. P. 150170; *C.* **1904** I, 1186; Ber. v. April **1904**, S. 21 Anm.) und aus Acacia Cavenia (WALBAUM, *J. pr.* [2] **68**, 245; SCH. & Co., Ber. v. Oktober **1903**, S. 15), im Vanilleöl, das durch Destillation mit Wasserdampf aus dem mittels Äther gewonnenen Auszuge der Früchte der Tahiti-Vanille gewonnen wird (WALB., *C.* **1909** II, 2181). Anisaldehyd entsteht beim Kochen von p-Oxy-benzaldehyd mit Kali, Methyljodid und Methylalkohol (TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 63). Durch Oxydation von Anisalkohol, z. B. mit verd. Salpetersäure (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* **98**, 190). Bei der Oxydation von Anethol (Anisöl) durch verd. Salpetersäure (CAHOURS, *A.* **56**, 307; *A. ch.* [3] **14**, 484). Durch Oxydation von Anethol mittels Ozons in Eisessig (OTTO, VERLEY, D. R. P. 97620; *C.* **1898** II, 693; OT., *A. ch.* [7] **13**, 126). Durch Oxydation von Esdragol (Bd. VI, S. 571) mit Ozon in Eisessig (OT., VE.). Durch Kochen von p-Methoxy-phenylglyoxylsäure mit Anilin und Zersetzung des entstandenen Phenylimids $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ mit kochender verd. Schwefelsäure (BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 1543; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 94018; *Frdl.* **4**, 129). Aus 4-Methoxy-phenylmagnesiumbromid und Orthoameisensäuretriäthylester (TSCHITSCHIBABIN, *B.* **37**, 188; vgl. GATTERMANN, MAFFEZZOLI, *B.* **36**, 4153). Das salzsaure Aldimid des Anisaldehyds entsteht aus Anisol und HCN bei Gegenwart von $AlCl_3$ durch Einleiten von Chlorwasserstoff; es wird sehr leicht unter Bildung von Anisaldehyd hydrolysiert (GATT., *B.* **31**, 1151; D. R. P. 99568; *C.* **1899** I, 461; *A.* **357**, 347). Anisaldehyd bildet sich beim Glühen von anissaurem Calcium mit ameisensaurem Calcium (PIRIA, *A.* **100**, 105).

Darst. Man schüttelt 1 Tl. Anisöl mit einem Gemisch von 2 Tln. $K_2Cr_2O_7$, 3 Tln. konz. Schwefelsäure und 8—8,5 Tln. Wasser, gibt dann Wasser hinzu und destilliert; Ausbeute ca. 50% des Anisöls (ROSSEL, *A.* **151**, 28). Im großen oxydiert man das Anisöl mit einer Mischung von Natriumdichromat, konz. Schwefelsäure und 25%iger Essigsäure bei 55—70° (R. KNOLL, Synthetische und isolierte Riechstoffe [Halle 1908], S. 75). Man löst 1 Tl. Anethol in 2 Tln. Eisessig, erwärmt gelinde mit 3,5 Tln. Salpetersäure (14° Bé) und erhitzt nach Verlauf der bald eintretenden ersten Reaktion ½ Stde. stärker; Ausbeute: 69—70% (LABBÉ, *Bl.* [3] **21**, 1076). Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 30 g Anisol und

30 g wasserfreier Blausäure in Gegenwart von 45 g $AlCl_3$, zuletzt bei 40—45°, und Zersetzen des Reaktionsproduktes erst durch Eis, dann durch Kochen mit verd. Salzsäure; Ausbeute fast quantitativ (GATT., *B.* **31**, 1151; D. R. P. 99568; *C.* **1899** I, 461; *A.* **357**, 347). Man reinigt rohen Anisaldehyd durch Darst. der Natriumdisulfitverbindung (ROSSEL). Reinigung durch schweflige Säure: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 154499; *C.* **1904** II, 965.

Ähnelt im Geruch dem blühenden Weißdorn (*Gildem.-Hoffm.* **1**, 444). Schmeckt brennend gewürzhaft (ROSSEL, *A.* **151**, 31). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei — 0,02° (PERKIN, *Soc.* **55**, 551). Kp: 248° (korr.); Kp_{210}: 199—199,5° (PE., *Soc.* **55**, 551). Mit Wasserdampf flüchtig (Ross.). 1 Tl. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur ca. 0,002 Tle. Aldehyd (Ross.). In jedem Verhältnis mischbar mit Alkohol und Äther (CAHOURS). D_4^0: 1,1404; D_4^{15}: 1,1191 (WALDEN, *Ph. Ch.* **55**, 221); D_4^4: 1,1343; D_{15}^{15}: 1,1260; D_{25}^{25}: 1,1197 (PE., *Soc.* **69**, 1200). Ionisierungsvermögen: WALD., *Ph. Ch.* **54**, 154. Lösungsvermögen für verschiedene Salze: WALD., *Ph. Ch.* **55**, 683. Molekulare Refraktion in Eisessig: CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 93. Absorptionsspektrum: TUCK, *Soc.* **95**, 1814. Oberflächenspannung und Viscosität: JEANCARD. SATIE, *Bl.* [3] **25**, 521. Innere Reibung bei 0° und 25°: WALD., *Ph. Ch.* **55**, 221. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 967,3 Cal., bei konstantem Vol.: 966,7 Cal. (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 343). Magnetisches Drehungsvermögen: PE., *Soc.* **69**, 1242. Elektrisches Leitvermögen, Dielektrizitätskonstante: WALD., *Ph. Ch.* **46**, 135, 176. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 325.

Anisaldehyd geht an der Luft rasch in Anissäure über (CAHOURS, *A.* **56**, 308; *A. ch.* [3] **14**, 485; Ross., *A.* **151**, 31). Über oxydierende Wirkung von Nitrobenzol unter Einfluß von Sonnenlicht s. S. 69. Anisaldehyd gibt mit Benzoylnitrat Anissäure (FRANCIS, *B.* **39**, 3802). Wird durch feingepulvertes Ätzkali (RAIKOW, RASCHTANOW, *C.* **1902** I, 1213) oder durch alkoh. Kalilauge (CANNIZZARO, BERTAGNINI, *A.* **98**, 189) in Anisalkohol und Anissäure übergeführt. Wird von Natriumamalgam in Hydroanisoin und Isohydroanisoin $C_{16}H_{16}O_4$ (Bd. VI, S. 1169) umgewandelt (SSAMOSSADSKI, *Z.* **1867**, 679; **1868**, 644; Ross.). Mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure entsteht die Verbindung $C_{16}H_{16}O_3$ (S. 73) (Ss., *Z.* **1868**, 644). Bei der elektrolytischen Reduktion von Anisaldehyd in alkal. Lösung entstehen Hydroanisoin und Isohydroanisoin (LAW, *Soc.* **89**, 1515, 1525). Bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung entstehen 4.4'-Dimethoxy-stilben, Anissäure, Anisol und die Hydroanisoine (LAW, *Soc.* **91**, 759). Aus den Produkten der Einw. von Alkohol im Sonnenlicht ist Hydroanisoin isoliert worden (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 100). Durch Zutropfen von Brom zu Anisaldehyd erhält man einen Bromanisaldehyd (CAH., *A.* **56**, 308; *A. ch.* [3] **14**, 486). Anisaldehyd wird durch Jod und Jodsäure beim Erwärmen unter Druck in 3-Jod-anisaldehyd und 3-Jod-anissäure umgewandelt (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 206; **59**, 141). Trägt man Anisaldehyd (1 Mol.-Gew.) in ein Gemisch von konz. Salpetersäure (1 Mol.-Gew.) und konz. Schwefelsäure bei 0° ein, so entsteht 3-Nitro-anisaldehyd (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 370); läßt man bei dieser Nitrierung die Temperatur über 0° steigen, so bildet sich 3.5-Dinitro-anisaldehyd (WÖRNER, *B.* **29**, 157). Anisaldehyd gibt mit Chlorwasserstoff bei 0° bis —5° Anisaldehyd-hydrochlorid (S. 75), bei noch niedrigerer Temperatur eine Verbindung des Hydrochlorids mit 1 Mol. HCl, mit Bromwasserstoff bei —19° Anisaldehyd-hydrobromid (VORLÄNDER, *A.* **341**, 19). Beim Erwärmen mit PCl_5 entsteht Anisalchlorid (CAH., *A. ch.* [3] **23**, 354; *A.* **70**, 48; H. SCHMIDT, *B.* **41**, 2331), desgl. bei Einw. von $SOCl_2$ (HOERING, BAUM, *B.* **41**, 1918; H. SCHM.). Anisaldehyd verbindet sich mit NH_3 zu Hydroanisamid (S. 75) (CAH., *A.* **56**, 309; *A. ch.* [3] **14**, 487). Bei der Einw. der äquimolekularen Menge Natriumamid in Äther entstehen Anissäureamid, Anisalkohol und NH_3 (HALLER, BAUER, *A. ch.* [8] **16**, 152). Bei Einw. von salzsaurem Hydroxylamin und Soda oder Natronlauge entsteht Anis-anti-aldoxim (WESTENBERGER, *B.* **16**, 2993; BECKMANN, *B.* **23**, 1687; BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* **34**, 2024 Anm.); dagegen erhält man bis zu 90% Anis-syn-aldoxim, wenn man Anisaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von wenig absol. Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und das salzsaure Salz mit Soda zersetzt (BECKM., *A.* **365**; 202). Beim Erwärmen von Anisaldehyd mit einer wäßr. Lösung von nitrohydroxylaminsaurem Natrium unter Zusatz von etwas Alkohol entsteht Anishydroxamsäure (ANGELI, FANARA, *G.* **31** II, 29; ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **10** I, 165; *G.* **33** II, 241). Mit Benzolsulfhydroxamsäure setzt sich Anisaldehyd in Gegenwart von Alkali zu Anishydroxamsäure und Benzolsulfinsäure um (RIMINI, *R. A. L.* [5] **10** I, 359; *G.* **31** II, 89). Anisaldehyd gibt mit Hydrazinsulfat und Soda Dianisalhydrazin (KNÖPFER, *M.* **30**, 31, 32). Liefert beim Erhitzen mit N_4S_4 unter SO_2-Entwicklung 2.4.6-Tris-[4-methoxy-phenyl]-1.3.5-triazin, Anisamidinsulfat $2\,CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:NH)\cdot NH_2 + H_2SO_4$ und eine Verbindung $C_{16}H_{15}O_3N_3S$ (S. 73) (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **85**, 264, 1537). Anisaldehyd gibt bei der Einw. von H_2S auf seine alkoh.-salzsaure Lösung β-Tristhioanisaldehyd; findet die Einw. bei niedriger Temp. statt, so entsteht daneben α-Tristhioanisaldehyd (Syst. No. 2956) (BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1441). Behandelt man Anisaldehyd mit Ammoniumsulfid in Alkohol, so erhält man Bis-[4-methoxy-benzyl]-disulfid (Bd. VI, S. 901) (BAUMANN, FROMM; MANCHOT, ZAHN, *A.* **345**, 323). Mit Wasserstoffpersulfid entsteht aus Anisaldehyd eine Verbindung $2C_8H_8O_2 + H_2S_3$ (S. 73) (BRUNNER,

VUILLENMIER, *C.* **1908** II, 588). Behandelt man ein Gemisch von Anisaldehyd und Wasserstoffpersulfid, eventuell unter Zusatz von Benzol, mit HCl, so erhält man ein Harz, das bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge in Dithioanissäure $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot SH$ übergeht (BLOCH, HÖHN, D. R. P. 214888; *C.* **1909** II, 1780). Anisaldehyd liefert mit Orthophosphorsäure eine krystallinische Verbindung $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO + H_3PO_4$ (S. 73) (RAIKOW, *Ch. Z.* **24**, 367; RAI., SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). Einw. von PCl_5 s. S. 68. Aluminiumchlorid erzeugt p-Oxy-benzaldehyd (DREYFUS, D. R. P. 193958; *C.* **1908** I, 1112). Anisaldehyd zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 190—200° in Methylchlorid und p-Oxy-benzaldehyd (BÜCKING, *B.* **9**, 528).

Reaktion von Anisaldehyd mit Natrium und Methyljodid: OLIVERI, *G.* **13**, 275; vgl. dazu GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1203. Anisaldehyd gibt mit Nitromethan in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Kalilauge bei 0—5° (ROSENMUND, *B.* **42**, 4779) oder in Gegenwart von Methylamincarbonat (KNOEVENAGEL, WALTER, *B.* **37**, 4502) Anisalnitromethan (Bd, VI. S, 562). Kondensiert man Anisaldehyd mit Nitromethan mittels methylalkoholischer Natriummethylatlösung, so entsteht das Natriumsalz des Nitromethyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinols (Bd. VI, S. 906), das durch $ZnCl_2$ und Eisessig in Anisalnitromethan übergeführt wird (BOUVEAULT, WAHL, *Bl.* [3] **29**, 523). Bei der Belichtung eines Gemisches gleicher Mengen Anisaldehyd und Nitrobenzol bilden sich Anissäure, β-Phenyl-α.β-dianisoyl-hydroxylamin und Anissäure-anilid, sowie Azoxybenzol und o-Oxy-azobenzol (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **14** II, 382; *B.* **38**, 3822). Anisaldehyd kondensiert sich mit Cyclopentadien bei Gegenwart von methylalkoholischem Kali zu ω-[4-Methoxy-phenyl]-fulven (Bd. VI, S. 675) und 2-[α-Oxy-4-methoxy-benzyl]-ω-[4-methoxy-phenyl]-fulven (Bd. VI, S. 1146) (THIELE, BALHORN, *A.* **348**, 10). Gibt mit Inden und methylalkoholischem Kali 3-Anisal-inden (Bd. VI, S. 710) und 1-[α-Oxy-4-methoxy-benzyl]-3-[4-methoxy-benzal]-inden (Bd. VI, S. 1149) (TH., BÜHNER, *A.* **347**, 268). Anisaldehyd liefert mit Fluoren bei Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung 9-Anisal-fluoren (Bd. VI, S. 727) (TH., HENLE, *A.* **347**, 300).

Durch längeres Erhitzen von Anisaldehyd mit 1%iger methylalkoholischer Salzsäure auf 100° gewinnt man Anisaldehyd-dimethylacetal (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3058). Bei der Einw. von 2 Mol.-Gew. Anisaldehyd auf die Natriumverbindung des 1-Methyl-cyclohexanols-(3) in Toluol in der Kälte entstehen Anisalkohol und 1-Methyl-4-anisal-cyclohexanon-(3); wendet man nur 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd an und erhitzt bis zum Siedepunkt des Toluols, so erhält man neben Anissäure 1-Methyl-4-anisyl-cyclohexanol-(3) (HALLER, MARCH, *Bl.* [3] **33**, 972). Behandelt man ein Gemisch von Anisaldehyd, Anisol und Eisessig unter Eiskühlung mit konz. Schwefelsäure, so erhält man 4.4'.4''-Trimethoxy-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1143) (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1197). Beim Erhitzen von Anisaldehyd (1 Mol.-Gew.) mit β-Naphthol (2 Mol.-Gew.) und Eisessig auf 190—200° im Druckrohr entsteht ms-[4-Methoxy-phenyl]-dinaphthopyran $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC{<}^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}{>}O$ (Syst. No. 2395) (ROGOW, *B.* **33**, 3537). Anisaldehyd kondensiert sich mit Dithioäthylenglykol in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu der Verbindung $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC{<}^{S \cdot CH_2}_{S \cdot CH_2}$ (Syst. No. 2695) (FASBENDER, *B.* **21**, 1476). Anisaldehyd kondensiert sich mit Acetaldehyd bei Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge zu p-Methoxy-zimtaldehyd (SCHOLTZ, WIEDEMANN, *B.* **36**, 853). Ähnlich entsteht mit Aceton Anisalaceton (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 363; BAE., VILL.) und weiter mit Anisalaceton Dianisalaceton (BAE., VILL.). Gibt mit Aceton und wenig Zinkchlorid bei 140° 1.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(4) (?) (Syst. No. 781) (v. LIPPMANN, FRITSCH, *B.* **38**, 1629). Durch Kondensation von 1-Methyl-cyclohexanon-(3) mit 1 bezw. 2 Mol.-Gew. Anisaldehyd in Gegenwart von Natriummethylat erhält man 1-Methyl-4-anisal-cyclohexanon-(3) bezw. 1-Methyl-2.4-dianisal-cyclohexanon-(3) (HA., *C. r.* **136**, 1225). Über die Kondensation anderer cyclischer Ketone mit Anisaldehyd in alkoh.-alkal. Lösung s. WALLACH, *C.* **1908** I, 637. Reaktion mit Benzaldehyd in Gegenwart von KCN s. S. 70. Aus Anisaldehyd und Hexahydroanthron entsteht bei Gegenwart von wäßr.-alkoh. Kalilauge ms-Anisal-hexahydroanthron (S. 209) (GODCHOT, *Bl.* [4] **1**, 126; *A. ch.* [8] **12**, 515). Durch Sättigen einer Lösung von 12 g Anisaldehyd und 15 g Desoxybenzoin in Äther mit Chlorwasserstoff erhält man ms-[α-Chlor-4-methoxy-benzyl]-desoxybenzoin (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3971). Anisaldehyd gibt mit Dibenzylketon und Chlorwasserstoff δ-Chlor-β-oxo-α.γ-diphenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-butan (S. 214) (HERTZKA, *M.* **26**, 228). Bei Einw. von Anisaldehyd auf Anthron in Pyridinlösung in Gegenwart von Piperidin bildet sich ms-Anisal-anthron (HA., PADOVA, *C. r.* **141**, 860; PA., *A. ch.* [8] **19**, 382). Durch Kondensation von Anisaldehyd mit Cyclohexandion-(1.4) in Äther mittels HCl erhält man 2-Anisyl-hydrochinon (Bd. VI, S. 1135) (STOLLÉ, MÖRING, *B.* **37**, 3487). Schüttelt man Anisaldehyd mit Phenoxyaceton und 10%iger Natronlauge, so bildet sich α-Phenoxy-α-anisal-aceton (Syst. No. 776), das sich weiter mit Anisaldehyd in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge zu α-Phenoxy-α.α'-dianisal-aceton (Syst. No. 808) kondensiert (STOERMER, WEHLN,

B. **35**, 3555, 3558). Anisaldehyd reagiert mit Päonol (Syst. No. 775) in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge unter Bildung von 2'-Oxy-4.4'-dimethoxy-chalkon (v. Kostanecki, Osius, *B.* **32**, 322). Kondensiert sich mit Chinacetophenonmonoäthyläther (Syst. No. 775) bei Gegenwart von Natronlauge in alkoh. Lösung zu 4'-Methoxy-6-äthoxy-4-oxo-flavan (O = 1) (Syst. No. 2535) (v. Ko., Oderfeld, *B.* **32**, 1927); mit Chinacetophenondiäthyläther erhält man bei Gegenwart von Natronlauge 4-Methoxy-2'.5'-diäthoxy-chalkon (v. Ko., Od.).

Durch Kochen von Anisaldehyd mit Orthoameisensäureäthylester in Alkohol bei Gegenwart einer Spur HCl erhält man Anisaldehyd-diäthylacetal (Claisen, *B.* **40**, 3907). Anisaldehyd liefert mit salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol Anisaldehyd-dimethylacetal (Cl., *B.* **31**, 1016). Anisaldehyd wird durch Erhitzen mit Kaliumcyanid zu Anisoin (Syst. No. 802) dimerisiert (Rossel, *A.* **151**, 33; Bösler, *B.* **14**, 327; Stierlin, *B.* **22**, 377). Beim Erwärmen von Anisaldehyd mit KCN und Benzaldehyd in 80%igem Alkohol entsteht Benzanisoin (Syst. No. 779) (Ekecrantz, Ahlqvist, *C.* **1908** II, 1689). Bei der Einw. von freier Blausäure auf Anisaldehyd oder bei der Einw. von KCN auf die Natriumdisulfitverbindung desselben entsteht p-Methoxy-mandelsäure-nitril (Erlenmeyer, Schäuffelen, *Sitzungsber. Bayer. Akad. d. Wiss.* **7**, 273; Tiemann, Köhler, *B.* **14**, 1976; Czaplicki, v. Kostanecki, Lampe, *B.* **42**, 831). Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr auf 175—180° entsteht p-Methoxyzimtsäure (Perkin, *Soc.* **31**, 408; *J.* **1877**, 792; Eigel, *B.* **20**, 2530). Mit Essigsäureäthylester und Natrium liefert Anisaldehyd bei 15° p-Methoxy-zimtsäure-äthylester (Vorländer, *A.* **294**, 295; Reychler, *Bl.* [3] **17**, 511). Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Acetylchlorid auf 150° entsteht ein huminartiger Stoff (Ross.). Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Acetamid auf 120—180° erhält man Anisal-bis-acetamid (Schuster, *A.* **154**, 80). Anisaldehyd gibt durch Behandlung mit Bromessigsäureäthylester und Zink und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit feuchtem Äther p-Methoxy-zimtsäure-äthylester (Bunge, Ж. **41**, 461; *C.* **1909** II, 819). Anisaldehyd reagiert mit α-Chlor-propionsäure-äthylester in Gegenwart von Natriumäthylat unter Bildung von Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glycidsäure-äthylester $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\underset{\diagdown O \diagup}{\text{——}}C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 2614) (Darzens, *C. r.* **142**, 215). Behandelt man Anisaldehyd und α-Brom-propionsäure-äthylester in Benzollösung mit Zink und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure, so erhält man β-Oxy-α-methyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester (Syst. No. 1108) (Wallach, Evans, *A.* **357**, 76). Durch Einw. von Anisaldehyd auf α-Brom-isobuttersäure-äthylester bei Gegenwart eines Zink-Kupfer-Paares und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure wird Oxy-[4-methoxy-phenyl]-pivalinsäure-äthylester $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(CH_3)_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ erhalten (Baidakowski, Ж. **35**, 489; *C.* **1903** II, 566). Anisaldehyd liefert mit Benzylcyanid bei Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung 4-Methoxy-α-phenyl-zimtsäurenitril (Frost, *A.* **250**, 159). Bei 1-stdg. Erhitzen gleichmolekularer Mengen von Anisaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade wird p-Methoxyzimtsäure erhalten (Knoevenagel, *B.* **31**, 2607). Dampft man aber gleichmolekulare Mengen Anisaldehyd und neutrales malonsaures Ammon mit Alkohol gerade bis zur Trockne auf dem Wasserbade ein (Knoevenagel, *B.* **31**, 2607) oder erwärmt man gleichmolekulare Mengen Anisaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von ca. $^1/_{20}$ Mol.-Gew. Isoamylamin mehrere Stunden auf dem Wasserbad (Knoevenagel, D. R. P. 164296; *C.* **1905** II, 1702), so wird Anisalmalonsäure gebildet. Die Kondensation von Anisaldehyd mit Malonsäurediäthylester in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin führt zu Anisalmalonsäurediäthylester (Knoe., *B.* **31**, 2594). Beim Erwärmen von Anisaldehyd mit Cyanessigsäure bei Gegenwart von etwas Isoamylamin oder Piperidin bildet sich 4-Methoxy-α-cyan-zimtsäure (Syst. No. 1145) (Knoe., D. R. P. 164296; *C.* **1905** II, 1702). Ihr Äthylester entsteht durch Kondensation von Anisaldehyd mit Cyanessigsäureäthylester bei Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung (Bechert, *J. pr.* [2] **50**, 10) oder von Piperidin (Bertini, *G.* **31** I, 279). Die Reaktion zwischen Anisaldehyd, Cyanessigester und verd. Ammoniak liefert das Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-[4-methoxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364) und Anisyl-cyanacetamid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 1142) (Guareschi, *C.* **1899** II, 119; **1902** II, 700). Mit Malonitril kondensiert sich Anisaldehyd in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung zu Anisal-malonitril $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C(CN)_2$ (Hinrichsen, Lohse, *A.* **336**, 344). Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Natriumsuccinat und Essigsäureanhydrid entstehen β-Anisal-propionsäure, α.β-Dianisal-propionsäure und α.δ-Bis-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-butadien (Fittig, Politis, *A.* **255**, 293). Fügt man zu 2 Mol.-Gew. Natriumäthylat, suspendiert in Äther, unter starker Kühlung eine äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Bernsteinsäurediäthylester und 2 Mol.-Gew. Anisaldehyd, so entstehen α.δ-Bis-[4-methoxy-phenyl]-fulgensäure $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C(CO_2H)\cdot C(CO_2H){:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ und γ-[4-Methoxy-phenyl]-α-anisal-paraconsäure $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C{<}\begin{matrix}CH(CO_2H)\\CO\text{———}O\end{matrix}{>}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (Syst. No. 2625) (Stobbe, Benary, *A.* **380**, 71). Anisaldehyd reagiert mit der gleichmolekularen Menge

Äthylendicyanid bei Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung unter Bildung von Anisalbernsteinsäure-diamid $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ (Syst. No. 1145) (BECH., *J. pr.* [2] **50**, 9). Die Kondensation mit $\gamma.\gamma$-Dimethyl- oder $\gamma.\gamma$-Diphenyl-itaconsäureester mittels Natriumäthylats führt zu $\alpha.\alpha$-Dimethyl- bezw. $\alpha.\alpha$-Diphenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-fulgensäure $R_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (STO., *B.* **39**, 761). Durch Kondensation von Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.4)-dimethylester mit Anisaldehyd in Gegenwart von methylalkoholischer Natriummethylatlösung und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Kalilauge gelangt man zur Anisyl-terephthalsäure (Syst. No. 1148) (THIELE, GIESE, *B.*, **36**, 844). Behandelt man eine Mischung von Anisaldehyd und Urethan mit etwas Salzsäure, so bildet sich Anisa diurethan (BISCHOFF, *B.* **7**, 1080). Läßt man Anisaldehyd mit einer wäßr. Harnstofflösung nach Zusatz von etwas Essigsäure längere Zeit stehen, so erhält man Anisaldiharnstoff; beim Zusammenschmelzen von Anisaldehyd mit Harnstoff bildet sich Dianisaltriharnstoff (SCHIFF, *A.* **151**, 198). Anisaldehyd reagiert mit einer aus Kaliumcyanat und salzsaurem Hydroxylamin in eiskaltem Wasser hergestellten (Isohydroxylharnstoff enthaltenden) Lösung unter Bildung von N-Carbaminyl-isoanisaldoxim (Syst. No. 4221) (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 25). Durch Behandlung von Anisaldehyd mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in Eisessiglösung erhält man Anisalsemicarbazid (WALBAUM, *J. pr.* [2] **68**, 247). Erhitzen von Anisaldehyd mit trocknem phenoxyessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid liefert 4-Methoxy-α-phenoxy-zimtsäure und 4-Methoxy-zimtsäure (VALENTINI, *G.* **14**, 147). Anisaldehyd kondensiert sich mit Phenylsulfon-acetonitril in wäßr. Alkohol bei Gegenwart von etwas Natronlauge zu Phenylsulfon-anisal-acetonitril $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$ (Syst. No. 1112) (TROEGER, PROCHNOW, *J. pr.* [2] **78**, 127). Erhitzt man Anisaldehyd und Salicylsäureamid mit einigen Tropfen starker Salzsäure, so bildet sich die Verbindung $C_6H_4 \langle {CO-NH \atop O-CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3} \rangle$ (Syst. No. 4300) (KEANE, NICHOLLS, *Soc.* **91**, 268). Anisaldehyd liefert beim Erhitzen mit o-oxy-phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 100° 4-Methoxy-α-[2-oxy-phenyl]-zimtsäure (Syst. No. 1120) und 2-Oxo-3-anisal-cumaran (Syst. No. 2515) (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 836)). Aus Anisaldehyd und Mandelsäurenitril in Äther entsteht bei der Einw. von Chlorwasserstoff salzsaures 5-Phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-oxazol und Mandelsäure-anisalamid $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$; analog verläuft die Reaktion mit 4-Methoxy-mandelsäurenitril (MINOVICI, *B.* **29**, 2098). Anisaldehyd liefert mit der äquimolekularen Menge Brenztraubensäure in kalter alkal. Lösung Anisal-brenztraubensäure (BOUGAULT, *A. ch.* [8] **14**, 181). Kondensiert man 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester bei Gegenwart von etwas Piperidin, so erhält man Anisal-bis-acetessigester (Syst. No. 1474) (KNOE., GOECKE, *A.* **303**, 247). Bei der Kondensation von Anisaldehyd mit β-Amino-crotonsäure-nitril (Bd. III, S. 660) in Gegenwart von Benzol entsteht die Verbindung $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[C(CN):C(CH_3) \cdot NH_2]_2$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CN) \cdot C(CH_3):NH]_2$ (Syst. No. 1474), die beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in 2.6-Dimethyl-4-[4-methoxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridin-dihydrid-(1.4) übergeht (MOHR, *J. pr.* [2] **56**, 131). Bei der Kondensation von Anisaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure durch HCl entsteht 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-tetrahydrofuran (Syst. No. 2536) (ERLENMEYER jun., LATTERMANN, *A.* **333**, 268). Anisaldehyd kondensiert sich mit der äquimolekularen Menge Oxalessigester bei Gegenwart von Diäthylamin oder Chlorwasserstoff zu 4.5-Dioxo-2-[4-methoxy-phenyl]-tetrahydrofuran-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 2625) (BLAISE, GAULT, *C. r.* **142**, 452; GAULT, *Bl.* [3] **35**, 1267). Anisaldehyd reagiert mit Oxalessigester und Ammoniak unter Bildung von 4.5-Dioxo-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3372) (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **138**, 979; *A. ch.* [8] **12**, 32).

Anisaldehyd vereinigt sich mit Anilin zu Anisalanilin (Syst. No. 1604) (SCHIFF, *A.* **150**, 195 Anm.; FREUND, BECKER, *B.* **36**, 1539; OTT. *M.* **26**, 340). Erhitzt man das aus äquimolekularen Mengen Anisaldehyd und Anilin durch Verreiben mit Natriumdisulfitlösung gewonnene Produkt in alkoh. Lösung mit Kaliumcyanid zum Sieden, so bildet sich 4-Methoxy-α-anilino-phenylessigsäure-nitril (Syst. No. 1911) (KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4085). Beim Erhitzen mit Anilin und Salzsäure entsteht 4-Methoxy-4'.4''-diamino-triphenylmethan (Syst. No. 1864) (MAZZARA, POSSETTO, *G.* **15**, 57). Analog erhält man mit Dimethylanilin und konz. Salzsäure (NOELTING, GERLINGER, *B.* **39**, 2051; VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **42**, 1607) oder mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ (VOT., JELÍNEK, *B.* **40**, 407) 4-Methoxy-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan. Anisaldehyd kondensiert sich mit Acetylbenzoyl und Anilin in Alkohol bei Wasserbadtemperatur zum Dianil $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **42**, 4285). Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure und Anilin in Alkohol entsteht 4.5-Dioxo-1.3-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrrolidin (BORSCHE, *B.* **42**, 4079). Durch Eintragen von Anisaldehyd in ein siedendes Gemisch von α-Naphthylamin und α-Naphthol erhält man ms-[4-Methoxy-phenyl]-

dibenzoacridin (Formel I) (Syst. No. 3127) (SENIER, AUSTIN, *Soc.* **91**, 1237). Erhitzt man Anisaldehyd mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure in Alkohol, so erhält man die [4-Methoxy-phenyl]-naphthocinchoninsäure der Formel II (Syst. No. 3344) (DOEBNER, FELBER, *B.* **27**, 2029). Anisaldehyd gibt beim Erhitzen mit Äthylendiamin auf 120° N.N'-Dianisaläthylendiamin (MASON, *B.* **20**, 272). Bei Zusatz von Anisaldehyd zu einer alkoh. Lösung von schwefligsaurem Äthylendiamin entsteht „Anisaldehydäthylenthionaminsäure" (S. 75) (MICHAELIS, GRÄNTZ, *B.* **30**, 1012). Beim Erwärmen von Anisaldehyd mit N.N'-Diphenyläthylendiamin auf dem Wasserbade bildet sich 1.3-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-glyoxalintetrahydrid (Syst. No. 3508) (MOOS, *B.* **20**, 733). Anisaldehyd reagiert mit salzsaurem

I. [Strukturformel: Dibenzoacridin mit N und C; am C: $C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$]

II. [Strukturformel: $HO_2C\cdot$ … $\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$, N-Ring]

o-Phenylendiamin, gelöst in Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol, unter Bildung von 2-[4-Methoxy-phenyl]-1-[4-methoxy-benzyl]-benzimidazol (Syst. No. 3513) (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* **11**, 1660). Anisaldehyd liefert beim Erhitzen mit oxalsaurem Diacetonamin und Alkohol das Oxalat des 4-Oxo-2.2-dimethyl-6-[4-methoxy-phenyl]-piperidins (ANTRICK, *A.* **227**, 373). Reagiert mit p-Amino-acetophenon bei Gegenwart von alkoh. Kalilauge unter Bildung von 4-Anisalamino-ω-anisal-acetophenon $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (SCHOLTZ, HUBER, *B.* **37**, 394). Gibt beim Erwärmen mit Hippursäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Verbindung $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot N:C\cdot C_6H_5$ / $CO-O$ (Syst. No. 4300) (ERLENMEYER jun., WITTENBERG, *A.* **337**, 296). Bei gelindem Erwärmen von Anisaldehyd mit salzsaurem N-Methyl-hydroxylamin und möglichst wenig absol. Alkohol entsteht N-Methyl-isoanisaldoxim (Syst. No. 4221) (BECKMANN, *A.* **365**, 208; vgl. ANGELI, *R. A. L.* [5] **18** II, 40 Anm.). Mit N-Benzylhydroxylamin entsteht N-Benzyl-isoanisaldoxim (Syst. No. 4221); mit O-Benzyl-hydroxylamin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumdicarbonat entsteht Anis-anti-aldoximbenzyläther (BECK., *B.* **23**, 1688, 1690).

Anisaldehyd läßt sich durch Äthylmagnesiumhalogenid je nach den Bedingungen in Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 925) (HELL, HOFMANN, *B.* **37**, 4190; KLAGES, *B.* **38**, 912, 2221) oder in Bis-[α-(4-methoxy-phenyl)-propyl]-äther (Bd. VI, S. 926) (KL., *B.* **38**, 913) überführen; unter Umständen erhält man besonders bei Anwendung von überschüssiger Magnesiumverbindung Anethol und ein polymeres Anethol (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 304). Die Einw. von Anisaldehyd auf Benzylmagnesiumchlorid führt zum 4-Methoxy-stilben (HELL, *B.* **37**, 457).

Durch Sättigen einer heißen alkoh. Lösung gleichmolekularer Mengen Anisaldehyd und 6-Äthoxy-flavanon-(4) (O = 1) mit Chlorwasserstoff entsteht 6-Äthoxy-3-anisal-flavanon-(4) (Syst. No. 2540) (KATSCHALOWSKY, v. KOSTANECKI, *B.* **37**, 3170). Anisaldehyd kondensiert sich mit dem Lacton $H_2C\langle{}^{CH:C\cdot CH_3}_{CO\;\;O}$ bei Gegenwart einiger Tropfen Diäthylamin (oder Triäthylamin) zu $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C\langle{}^{CH:C\cdot CH_3}_{CO\cdot O}$ (Syst. No. 2512) (THIELE, TISCHBEIN, LOSSOW, *A.* **319**, 185). Durch längeres Erhitzen von salzsaurem 4-Methyl-pyridin mit Anisaldehyd und $ZnCl_2$ auf 160—170° im Druckrohr erhält man 4-[4-Methoxy-styryl]-pyridin (Syst. No. 3116) (PROSKE, *B.* **42**, 1452). Mit 2.6-Dimethyl-pyridin kondensiert sich Anisaldehyd beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 160—170° zu 2-Methyl-6-[4-methoxy-styryl]-pyridin (PROSKE), mit 2.4.6-Trimethyl-pyridin unter gleichen Bedingungen zu 2.4-Dimethyl-6-[4-methoxy-styryl]-pyridin (PROSKE). Läßt man Anisaldehyd mit 2-Methyl-indol in absol. Alkohol längere Zeit stehen (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 257) oder erhitzt man 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd mit 2 Mol.-Gew. 2-Methyl-indol im Druckrohr auf 120—130° (RENZ, LOEW, *B.* **36**, 4328), so erhält man 4-Methoxy-phenyl-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan (Syst. No. 3519). Erhitzt man Anisaldehyd mit Chinaldin und einer Spur Zinkchlorid auf 180° im Druckrohr, so bildet sich 2-[4-Methoxy-styryl]-chinolin (Syst. No. 3119) (BIALON, *B.* **35**, 2786). Beim Erhitzen von Anisaldehyd mit 2-Oxo-indolin (Syst. No. 3183) in siedender alkoh. Lösung bei Gegenwart einer Spur Piperidin erhält man 2-Oxo-3-anisal-indolin $C_6H_4\langle{}^{C=CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}_{NH}\rangle CO$ (Syst. No. 3239) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133; *Bl.* [4] **5**, 1037). Anisaldehyd liefert mit 2.5-Dimethyl-pyrazin und etwas $ZnCl_2$ bei 160° im Druckrohr 2.5-Bis-[4-methoxy-styryl]-pyrazin (FRANKE, *B.* **38**, 3726). Aus Anisaldehyd und

3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) entstehen 3-Methyl-1-phenyl-4-anisal-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3635) (TAMBOR, *B.* **33**, 866) und 4.4'-Anisal-bis-[3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4172) (BETTI, MUNDICI, *G.* **36** I, 186). Anisaldehyd reagiert mit 2 Mol.-Gew. 5-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(3) bei 160° unter Bildung von 4.4'-Anisal-bis-[5-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(3)] (Syst. No. 4172) (MICHAELIS, *A.* **338**, 281). Kondensiert sich mit 5-Oxo-3-phenyl-isoxazolin in siedender alkoh. Lösung zu 5-Oxo-3-phenyl-4-anisal-isoxazolin (Syst. No. 4300) (WAHL, A. MEYER, *C. r.* **146**, 639; *Bl.* [4] **3**, 955). Gibt mit Rhodanin $\overset{SC——S}{\underset{HN—CO}{|}}\!\!>CH_2$ Anisal-rhodanin; analoge Produkte liefert die Kondensation mit N-Phenyl-rhodanin und N-Allyl-rhodanin (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **24**, 509).

Verbindung $C_{16}H_{18}O_4S_3 = 2\,C_8H_8O_2 + H_2S_3$. *B.* Aus Anisaldehyd, gelöst in CS_2, Chloroform oder Benzol, mit Wasserstoffpersulfid (BRUNNER, VUILLEUMIER, *C.* **1908** II, 588). — Krystalle. Zersetzt sich bei 18°.

Verbindung $C_8H_{11}O_6P = C_8H_8O_2 + H_3PO_4$. *B.* Durch Schütteln von Anisaldehyd mit Orthophosphorsäure (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). — Farblose Nädelchen. Sehr leicht löslich in Äther. Wird durch Wasser in seine Komponenten zersetzt.

Verbindung $C_{16}H_{16}O_3$. *B.* Entsteht neben Anisalkohol und einem Harz beim Behandeln von Anisaldehyd mit Zink (oder Zinn) und Salzsäure (SSAMOSSADSKI, *Z.* **1868**, 644). — Krystallinisch. F: 215°. Unlöslich in Äther, äußerst schwer löslich in Alkohol.

Verbindung $C_{16}H_{15}O_3N_3S = NH\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3):N\cdot SO\cdot N:C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (?). *B.* Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit N_4S_4 (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **85**, 1537). — Platten (aus Nitrobenzol). F: 205° (Zers.). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, leicht in verd. Alkalien. — Wird durch HI oder Phenylhydrazin unter H_2S-Entwicklung zersetzt. Zerfällt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in SO_2, NH_3 und Anisoyl-anisamidin (Syst. No. 1069). — $AgC_{16}H_{14}O_3N_3S$. Baumwollartige Masse.

4-Äthoxy-benzaldehyd $C_9H_{10}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* und *Darst.* Aus p-Oxy-benzaldehyd beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge und Äthylbromid (v. KOSTANECKI, SCHNEIDER, *B.* **29**, 1892 Anm. 1) oder Äthyljodid (HILDESHEIMER, *M.* **22**, 499 Anm.). Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 25 g Phenetol und 25 g wasserfreier Blausäure in Gegenwart von 35 g $AlCl_3$, zuletzt bei 40°, und Zersetzen des Reaktionsproduktes erst durch Eis, dann durch Kochen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **31**, 1151; *A.* **357**, 347). — Farbloses Öl. Erstarrt beim Abkühlen mit Eis zu einem Krystallbrei, der bei 13—14° schmilzt (H.). Kp_{20}: 139—140° (H.); Kp: 249° (G.), 255° (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 306), 255° bis 256° (v. K., SCH.). D_{21}^{21}: 1,08 (G.). — Bildet mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid bei Wasserbadtemperatur p-Propenyl-phenetol und ein Polymeres desselben vom Kp_{14}: 233° (B., T.).

4-[β-Brom-äthoxy]-benzaldehyd $C_9H_9O_2Br = CH_2Br\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *Darst.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 10 g [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther, 50 g Benzol, 15 ccm wasserfreier HCN und 10 g $AlCl_3$ unter allmählichem Erwärmen von 0° auf 45° und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 351). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 52°.

4-Phenoxy-benzaldehyd $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *Darst.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 17,5 g Diphenyläther, 18 ccm wasserfreier HCN, 30 g Benzol und 27 g $AlCl_3$, erst unter Kühlung, schließlich bei 30—40°, und Zersetzung des Reaktionsprodukts durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 363). — Hellgelbes Öl. Kp_{22}: 191—193°.

4-Benzyloxy-benzaldehyd $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. p-Oxy-benzaldehyd, gelöst in überschüssiger 10%iger Natronlauge, mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid (WÖRNER, *B.* **29**, 142). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Äther, schwer in Wasser. — Mit H_2S und alkoh. Salzsäure entstehen α- und β-Tris-[4-benzyloxy-thiobenzaldehyd] (Syst. No. 2956).

4-[β-Oxy-äthoxy]-benzaldehyd, Äthylenglykol-mono-[4-formyl-phenyläther] $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 2 g 4-[β-Brom-äthoxy]-benzaldehyd (s. o.) mit 2,5 g entwässerten Kaliumacetat und 30 ccm absol. Alkohol bei 150° (GATTERMANN, *A.* **357**, 353). — Farblose Nadeln. F: 34°.

Äthylenglykol-bis-[4-formyl-phenyläther] $C_{16}H_{14}O_4 = OHC\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *Darst.* Durch Einw. von HCl auf ein Gemisch von 10 g Äthylenglykol-diphenyläther, 60 g Benzol, 15 ccm wasserfreier HCN und 20 g $AlCl_3$ unter allmählichem Erwärmen von 0° auf 30—40° und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Kochen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 374). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 117—118°.

Trimethylenglykol-bis-[4-formyl-phenyläther] $C_{17}H_{16}O_4 = CH_2(CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO)_2$. *Darst.* Aus 10 g Trimethylenglykol-diphenyläther, 60 g Benzol, 20 g $AlCl_3$, 20 ccm wasserfreier HCN und HCl bei Zimmertemperatur wie bei der vorangehenden Verbindung (GATTERMANN, *A.* **357**, 375). Durch Erwärmen des Natriumsalzes des p-Oxy-benzaldehyds mit Trimethylenbromid (G.). — Gelbiche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135—136°. — Liefert mit 1 Mol.-Gew. Hydrazin eine gelbe unlösliche Verbindung der Zusammensetzung $(C_{17}H_{16}O_2N_2)_x$.

4-Methoxymethoxy-benzaldehyd, Formaldehyd-methyl-[4-formyl-phenyl]-acetal $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Man stellt aus Natriumäthylat in Toluol und p-Oxy-benzaldehyd das Natriumsalz des letzteren dar und setzt es mit Chlormethyläther um (HOERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Kp_{21}: 152—153°; D^{17}: 1,1384 (H., B., D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Geht bei der Einw. von Äthyljodid und Magnesium in äther. Lösung in Äthyl-[4-methoxymethoxy-phenyl]-carbinol $CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$ über (H., B., D. R. P. 208886; *C.* **1909** I, 1522).

4-Acetoxy-benzaldehyd $C_9H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Man läßt 3 Tle. des Kaliumsalzes $KO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid in Äther 24 Stdn. stehen (TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 64). Durch Kochen von p-Oxy-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Destillation des Reaktionsproduktes (RICHTER, *B.* **34**, 4293). Aus p-Oxy-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° (BARBIER, *Bl.* [2] **33**, 54). — Erstarrt nicht bei —21° (T., H.). Kp: 264—265° (T., H.; R.). — Wird durch Kalilauge leicht in p-Oxy-benzaldehyd und Essigsäure zerlegt (T., H.). Gibt mit Hydrazin Bis-[4-acetoxy-benzal]-hydrazin (S. 80) (VORLÄNDER, *B.* **39**, 810).

4-Formyl-phenoxyessigsäure, p-Aldehydo-phenoxyessigsäure, 4-Oxy-benzaldehyd-O-essigsäure $C_9H_8O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen p-Oxy-benzaldehyd und Chloressigsäure unter Zusatz von NaOH bis zu alkal. Reaktion (ELKAN, *B.* **19**, 3041). — Kleine Blättchen (aus Wasser). F: 198°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Äther, am leichtesten in Eisessig. — $AgC_9H_7O_4$. Nadeln (aus viel heißem Wasser).

Verbindung $C_9H_7O_4Br$. *B.* Aus 4-Formyl-phenoxyessigsäure und Bromwasser (ELKAN, *B.* **19**, 3042). — Nadeln (aus Wasser). F: 185°.

4-Formyl-phenoxyessigsäure-äthylester, 4-Oxy-benzaldehyd-O-essigsäure-äthylester $C_{11}H_{12}O_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Formyl-phenoxyessigsäure in Alkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (ELKAN, *B.* **19**, 3042). — Krystalle. Zersetzt sich von 100° an, ist aber erst bei 155° völlig geschmolzen.

b) Derivate, die durch Veränderung der Aldehydgruppe (bezw. durch Veränderung der Aldehydgruppe und der Hydroxylgruppe) entstanden sind.

Anisaldehyd-dimethylacetal $C_{10}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anisaldehyd und salzsaurem Formiminomethyläther in stark gekühltem Methylalkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 10, 16). Bei 60-stdg. Erhitzen von Anisaldehyd mit der 4-fachen Menge 1%iger methylalkoholischer Salzsäure auf 100° (E. FISCHER, GIEBE, *B.* **30**, 3058). — Farbloses Öl, das im Gemisch von festem CO_2 + Äther zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt. Riecht angenehm (E. F., G.). Kp_{764}: 253° (korr.) (E. F., G.); Kp: 249—250° (unkorr.) (CL.). D^{15}: 1,079 (CL.); D^{14}: 1,078 (E. F., G.).

Anisaldehyd-diäthylacetal $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Anisaldehyd und salzsaurem Formiminoäthyläther in stark gekühltem Alkohol (CLAISEN, *B.* **31**, 1016). Man kocht Anisaldehyd und Orthoameisensäureäthylester in Alkohol bei Gegenwart einer Spur HCl kurze Zeit (CL., *B.* **40**, 3907). — Öl. Kp: 263° (CL., *B*, **40**. 3907). D^{15}: 0,9908 (CL., *B.* **31**, 1016).

4-Acetoxy-benzaldiacetat $C_{13}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 3—4-stdg. gelindem Erhitzen von 1 Tl. p-Oxy-benzaldehyd mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, HERZFELD, *B.* **10**, 65). Aus p-Oxy-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure (BLANKSMA, *C.* **1909** II, 1220). Man oxydiert 5 g p-Kresylacetat, das in einer Mischung aus 80 g Essigsäureanhydrid, 50 g Eisessig und 15 g H_2SO_4 gelöst ist, bei +5° bis +10° mittels 10 g Chromsäure (THIELE, WINTER,

A. **311**, 357). — Prismen (aus Äther oder Ligroin). F: 93—94° (TI., H.; TH., W.), 94° (BL.). Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser (TI., H.).

Anisaldehydschwefligsaures Natrium $C_8H_9O_5SNa = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. *B.* Aus Anisaldehyd und Natriumdisulfit (BERTAGNINI, *A.* **85**, 268). — Blättchen. Löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in einer kalten gesättigten Lösung von $NaHSO_3$. — Wird durch Kochen der wäßr. Lösung oder durch Einw. von Alkalien und Säuren sehr leicht zersetzt.

Anisaldehyd-hydrochlorid, α-Chlor-4-methoxy-benzylalkohol $C_8H_9O_2Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot OH$. *B.* Aus Anisaldehyd und Chlorwasserstoff bei 0° bis —5° (VORLÄNDER, *A.* **341**, 19). — Krystalle. — Anisaldehyd-bis-hydrochlorid $C_8H_{10}O_2Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHCl\cdot OH + HCl$. *B.* Aus Anisaldehydhydrochlorid und Chlorwasserstoff bei —15° bis —75° (V., *A.* **341**, 19). Weißgraue feste Masse.

Anisaldehyd-hydrobromid, α-Brom-4-methoxy-benzylalkohol $C_8H_9O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot OH$. *B.* Aus Anisaldehyd und Bromwasserstoff bei —19°, auch in Eisessig oder Petroläther (V., *A.* **341**, 19). — Farblose Nadeln.

„Anisaldehydäthylenthionaminsäure" $C_{10}H_{16}O_4N_2S = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot N(SO_2H)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?) oder $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot SO_2H)\cdot NH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2$ (?) (vgl. KNOEVENAGEL, *B.* **37**, 4076). *B.* Man leitet in eine alkoh. Lösung von Äthylendiamin SO_2 und versetzt dann mit Anisaldehyd (MICHAELIS, GRAENTZ, *B.* **30**, 1012). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 166°.

N-Methyl-4-oxy-isobenzaldoxim $C_8H_9O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot HC\underset{O}{\diagdown\diagup}N\cdot CH_3$ bezw. $HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N({:}O)\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

Anisaldehyd-imid, Anisaldimid, Anisaldim $C_8H_9ON = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}NH$. — Hydrochlorid $C_8H_9ON + HCl$. *B.* Aus einer Lösung der Verbindung $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot S\cdot C\langle\begin{smallmatrix}N-N\cdot C_6H_5\\ S-CS\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4577) in Benzol durch alkoh. Salzsäure (BUSCH, WOLFF, *J. pr.* [2] **60**, 201). — Nädelchen. F: 175—176°.

N-Methyl-isoanisaldoxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\underset{O}{\diagdown\diagup}N\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N({:}O)\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

Anisaldehyd-[β.β-diäthoxy-äthyl]-imid, Anisal-acetalylamin, Anisal-aminoacetal $C_{14}H_{21}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Stehen von Anisaldehyd mit Aminoacetal (HELLER, *B.* **27**, 3097). — Bläulich fluorescierendes Öl. Kp_{12}: 190° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Verd. Mineralsäuren spalten leicht in Anisaldehyd und Aminoacetal. Bildet ein bei 138° schmelzendes Oxalat.

N-Carbaminyl-isoanisaldoxim $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\underset{O}{\diagdown\diagup}N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N({:}O)\cdot CO\cdot NH_2$ s. Syst. No. 4221.

Dianisal-äthylendiamin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot CH_2-]_2$. *B.* Aus Anisaldehyd und Äthylendiamin bei 120° (MASON, *B.* **20**, 272). — Große Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 110—111°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol.

Hydroanisamid, Anishydramid $C_{24}H_{24}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(N{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Stehen von Anisaldehyd mit konz. wäßr. Ammoniak (CAHOURS, *A.* **56**, 309; *A. ch.* [3] **14**, 487). — Prismen. F: 125—127° (DELÉPINE, *C. r.* **126**, 343), 130° (O. FISCHER, PRAUSE, *J. pr.* [2] **77**, 129). Unlöslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol, Äther und konz. Salzsäure (C.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 3040,8 Cal., bei konstantem Druck: 3042,8 Cal. (D.). — Geht beim Erhitzen auf 165—170° in Anisin $C_{24}H_{24}O_3N_2$ (Syst. No. 3553) über (BERTAGNINI, *A.* **88**, 128). Gibt mit m-Nitrobenzaldehyd in äther. Lösung 3.3′.3″-Trinitro-hydrobenzamid (FÜRTH, *M.* **27**, 847). 1 Mol.-Gew. Anishydramid reagiert in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit 2 Mol.-Gew. Cyanessigsäureäthylester unter Bildung der Verbindung $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}N\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (Syst. No. 1914), mit 3 Mol.-Gew. dagegen unter Bildung von β-[4-Methoxy-phenyl]-α-cyan-acrylsäure-äthylester (BECCARI, *C.* **1902** II, 740).

Anisal-bis-acetamid $C_{12}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit 2 Mol-Gew. Acetamid auf 120—180° (SCHUSTER, *A.* **154**, 80). — Nadeln. F: 180°. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Wasser. — Wird durch Salzsäure, aber nicht durch Alkalien zerlegt.

Anisal-bis-[carbamidsäure-äthylester], Anisal-diurethan $C_{14}H_{20}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Vermischen von Anisaldehyd mit Urethan und wenig Salzsäure (BISCHOFF, *B.* **7**, 1080). — Seideglänzende Nadeln (aus heißem wäßr. Alkohol). F: 171—172°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Löst sich in konz. Säuren. — Wird beim Kochen mit verd. Säuren gespalten.

Anisaldiharnstoff, Anisaldehyddiureid $C_{10}H_{14}O_3N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2)_2$. *B.* Bei längerem Stehen einer mit Anisaldehyd und wenig Essigsäure versetzten wäßr. Harnstofflösung (SCHIFF, *A.* **151**, 198). — Gelbliche Krystallblätter. — Spaltet bei längerem Auswaschen mit Wasser Harnstoff ab.

Dianisaltriharnstoff, Dianisaldehydtriureid $C_{19}H_{24}O_5N_6 = CO[NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2]_2$. *B.* Durch Schmelzen von Harnstoff mit Anisaldehyd (SCHIFF, *A.* **151**, 199). — Krystallmasse. Beständiger als Anisaldiharnstoff.

4-Oxy-benzaldoxim $C_7H_7O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. Zur Konfiguration vgl. DOLLFUS, *B.* **25**, 1912. — *B.* Aus p-Oxy-benzaldehyd und Hydroxylamin (LACH, *B.* **16**, 1785). — Bildet wasserhaltige Krystalle vom Schmelzpunkt 72—73°; verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure und schmilzt dann bei 112° (D., *B.* **25**, 1925). — Gibt beim Behandeln mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Stehenlassen des wasserfreien Oxims über Salzsäure ein bei 160—165° (unter Zers.) schmelzendes Hydrochlorid, das durch Sodalösung unter Rückbildung des Oxims (F: 72—73°) zerlegt wird (D.). — $Na_2C_7H_5O_2N + 3\,H_2O$ (L.).

N-Methyl-4-oxy-isobenzaldoxim $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC\!-\!\!-N \cdot CH_3$ (Ring über O) bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

4-Oxy-benzaldoximacetat $C_9H_9O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man löst 4-Oxy-benzaldoxim in Essigsäureanhydrid und läßt über Kalk und Schwefelsäure im Vakuum stehen (DOLLFUS, *B.* **25**, 1925). — Glänzende Tafeln oder Nadeln. F: 114—115°.

Anis-anti-aldoxim, α-Anisaldoxim $C_8H_9O_2N = \begin{matrix} CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H \\ \| \\ HO \cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Anisaldehyd und Hydroxylamin (WESTENBERGER, *B.* **16**, 2993; BECKMANN, *B.* **23**, 1687). Wird neben dem isomeren 2-Methoxy-benzaldoxim erhalten, wenn man Anisol mit Knallquecksilber und einer Mischung von sublimiertem $AlCl_3$, krystallwasserhaltigem $AlCl_3$ und $Al(OH)_3$ behandelt, das Reaktionsprodukt unter Kühlung mit Salzsäure zersetzt, ausäthert, die äther. Lösung verdunstet, den Rückstand zur Entfernung von $HgCl_2$ mit gesättigter Kochsalzlösung ausschüttelt, ihn dann in Kalilauge löst, die alkal. Lösung mit Wasserdampf behandelt und nach dem Erkalten mit CO_2 sättigt. Man trennt die Isomeren auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natriumsalze in Äther-Alkohol, worin die p-Verbindung viel schwerer löslich ist als die o-Verbindung (SCHOLL, HILGERS, *B.* **36**, 648; vgl. SCH., KAČER, *B.* **36**, 324). Aus N-Carbaminyl-isoanisaldoxim beim Erhitzen auf 135—140°, neben Anissäurenitril und Cyansäure, bezw. deren Zersetzungsprodukten, oder bei der Einw. von alkoh. Kalilauge oder Barytwasser neben Kalium-, bezw. Bariumcyanat (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 27, 31). — *Darst.* Aus Anisaldehyd und Hydroxylamin: BAMBERGER, SCHEUTZ, *B.* **34**, 2024 Anm. — Anis-anti-aldoxim tritt in zwei Formen auf, von denen die eine bei 45° (WESTENBERGER, *B.* **16**, 2994), die andere bei 61° (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* **20**, 2407; SCHOLL, HI.), 63° (CARVETH, *C.* **1899** II, 1015), 64° (MILLER, *B.* **22**, 2790; C.) schmilzt. Wird die höher schmelzende Form verflüssigt und nach schnellem Abkühlen gerieben, so scheiden sich manchmal Blättchen von Schmelzpunkt 45° ab; Einimpfen von höher schmelzender Form führt immer zu Nadeln vom Schmelzpunkt 64° (BECKMANN, *B.* **37**, 3043; vgl. BECK, EBBINGHAUS, *B.* **39**, 3875). Die niedriger schmelzende Form zeigt $D^{46,5}$: 1,1526, die höher schmelzende D^{65}: 1,1501 (BECK, *Ph. Ch.* **48**, 676). Innere Reibung der beiden Formen des Anis-anti-aldoxims: BECK. Anis-anti-aldoxim (F: 64°) ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Petroläther und in kaltem Wasser (MI.; BECKM., *B.* **23**, 1687). Molekular-Refraktion und Dispersion des Anis-anti-aldoxims in Essigester und in Benzylalkohol: BRÜHL, *B.* **29**, 2906. Verhalten von Anis-anti-aldoxim gegen NH_3 in Toluol: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 242, 2725.

Bei der Einw. von NaOCl in alkal. Lösung entstehen „Anisaldoximperoxyd" (Syst. No. 4221) (vgl. SEMPER, Dissertation [München 1907], S. 40) und 3.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-oxdiazol $\begin{matrix} CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot O \cdot N \\ N \text{---} C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$ (PONZIO, BUSTI, *C.* **1906** II, 233; *G.* **36** II,

342). Bei der Oxydation von Anis-anti-aldoxim durch Sulfomonopersäure (CAROsche Säure) entstehen Anissäure, Anissäurenitril, Anishydroxamsäure, Anisaldehyd und [4-Methoxy-phenyl]-nitromethan (BA., SCHEU.). Bei der Einw. von nitrosen Gasen (aus HNO_3 und As_2O_3) (PON., BU., *G.* **36** II, 342) oder von Isoamylnitrit (FRANZEN, ZIMMERMANN, *J. pr.* [2] **73**, 256) auf Anis-anti-aldoxim in Äther entsteht „Anisaldoximperoxyd". Bei der Einw. von N_2O_4 in äther. Lösung entsteht hauptsächlich [4-Methoxy-phenyl]-dinitromethan (PON., *R. A. L.* [5] **15** II, 124; *G.* **36** II, 594). Anis-anti-aldoxim geht beim Behandeln der äther. Lösung mit Chlorwasserstoff in das syn-Derivat über (BECKM., *B.* **23**, 1688); HCl in Eisessig erzeugt allmählich Anissäureamid; ein mit HCl gesättigtes Gemisch aus Eisessig und 7% Essigsäureanhydrid erzeugt ausschließlich Anissäurenitril (BECKM., *B.* **23**, 1691). Anis-anti-aldoxim gibt bei der Destillation mit PbO Anissäurenitril (BORSCHE, *B.* **39**, 2503). — Anis-anti-aldoxim liefert bei der Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylat-lösung (GO., *B.* **23**, 2164) oder von Dimethylsulfat in natronalkalischer Lösung (PON., CHARRIER, *G.* **37** I, 509) Anis-anti-aldoxim-methyläther. Geschwindigkeit der Alkylierung des Anis-anti-aldoxims mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung: GO., *Z. El. Ch.* **14**, 584. Bei der Einw. von Benzylchlorid auf das Natriumsalz des Anis-anti-aldoxims entsteht Anis-anti-aldoximbenzyläther (BECKM., *B.* **23**, 1687). — Anis-anti-aldoxim schmeckt intensiv süß (GO., *B.* **23**, 2165). — $NaC_8H_8O_2N + 2H_2O$. *B.* Man versetzt eine absol.-alkoh. Lösung von Anis-anti-aldoxim mit Natriumäthylat und fällt mit Äther (GO., RÖDER, *B.* **28**, 2014). Krystallinisch. Elektrische Leitfähigkeit bei 8°: GERILOWSKI, HANTZSCH, *B.* **29**, 748.

Anis-syn-aldoxim, β-Anisaldoxim $C_8H_9O_2N = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\cdot H \\ \| \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Leiten von Chlorwasserstoff in eine äther. Lösung von Anis-anti-aldoxim (BECKMANN, *B.* **23**, 1688). — *Darst.* Aus Anisaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin (BECKM., *A.* **365**, 202). — Nädelchen (aus Benzol). F: 130—130,5° (BECKM., *B.* **23**, 1689), 132° (CARVETH, *Journ. Physical Chem.* **3**, 439; *C.* **1899** II, 1015), 133° (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2165). D^{129}: 1,1498 (BECK, *Ph. Ch.* **48**, 676). Schwer löslich in Benzol (Trennung vom anti-Oxim (BECKM., *B.* **23**, 1689); auch in anderen Lösungsmitteln schwerer löslich als das anti-Oxim (CA.; GO., *B.* **23**, 2165). Einfluß auf das Drehungsvermögen von Weinsäurediäthylester (PATTERSON, MC MILLAN, *Soc.* **91**, 516), sowie von anderen Estern der Weinsäure und der Äpfelsäure: P., MC M., *B.* **40**, 2564. Molekular-Refraktion und Dispersion in Benzylalkohol und in Essigester: BRÜHL, *B.* **29**, 2906. Innere Reibung: BECK. Verhalten gegen NH_3 in Toluol: HANTZSCH, DOLLFUS, *B.* **35**, 242, 2725. — Geht bei kurzem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in das Anis-anti-aldoxim über (GO., *B.* **23**, 2165). Wird von siedendem Äther in wenig Stunden in das anti-Oxim umgewandelt (BECKM., *B.* **23**, 1689). Langsame Umwandlung in das anti-Oxim durch Erhitzen mit anderen Solvenzien (Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, Petroläther) unter Druck: CA. Bestimmung der Geschwindigkeit der Umlagerung in die anti-Form durch Messung der fortschreitenden Veränderungen des Drehungsvermögens von Lösungen des Anisaldoxims in aktiven Lösungsmitteln: P., MC M., *Soc.* **91**, 504; *B.* **40**, 2564. Verhält sich gegen Chlorwasserstoff in Eisessig bezw. in Eisessig + Essigsäureanhydrid ebenso wie das anti-Oxim (BECKM., *B.* **28**, 1692). — Anis-syn-aldoxim liefert bei der Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung N-Methyl-isoanisaldoxim und Anis-syn-aldoxim-methyläther (GO., *B.* **23**, 2167; vgl. SCHEIBER, *A.* **365**, 220). In geringer Menge entsteht Anis-syn-aldoxim-methyläther auch aus dem Silbersalz des Anis-syn-aldoxims und Methyljodid in Äther (GO., *B.* **23**, 2167). Geschwindigkeit der Alkylierung des Anis-syn-aldoxims mit Äthyljodid und alkoh. Natriumäthylatlösung: GO., *Z. El. Ch.* **14**, 584. Bei der Einw. von Benzylchlorid und alkoh. Natriumäthylatlösung auf Anis-syn-aldoxim erhält man N-Benzyl-isoanisaldoxim (BECKM., *B.* **23**, 1689; vgl. GO., *B.* **23**, 2169). — Anis-syn-aldoxim ist geschmacklos (GO., *B.* **23**, 2165). — Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ blutrote, mit Kupferacetat gelbgrüne bis olivgrüne Färbung (BECK, HASE, *A.* **355**, 31). — $C_8H_9O_2N + HCl$. Krystallinisch. F: 131° (Zers.) (BECKM., *B.* **23**, 1688), 129,5° (CA.). — $2C_8H_9O_2N + AgNO_3$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kaltem Alkohol (BECK, HASE, *A.* **355**, 32).

Anis-anti-aldoxim-methyläther $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anis-anti-aldoxim, gelöst in Methylalkohol, mit Natriummethylat und CH_3I (GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2164). Aus Anis-anti-aldoxim in alkal. Lösung und Dimethylsulfat, neben Anisaldehyd (PONZIO, CHARRIER, *G.* **37** I, 509). — Glänzende quadratische Täfelchen (aus Petroläther). F: 43° (G.; P., CH.). Kp_{724}: 246° (G.). Äußerst leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin (G.). — $2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (P., CH.).

Anis-syn-aldoxim-methyläther $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt Anis-syn-aldoxim, gelöst in Methylalkohol, mit Natriummethylat und CH_3I und destilliert das entstandene Gemisch von Anis-syn-aldoxim-methyläther und N-Methyl-iso-anisaldoxim im Dampfstrom, wobei nur der Anis-syn-aldoxim-methyläther übergeht

(GOLDSCHMIDT, *B.* **23**, 2167). — Öl. Kp: 245°. — Wird durch Salzsäure oder durch Destillation mit einer Spur Jod in Anis-anti-aldoxim-methyläther umgewandelt.

N-Methyl-isoanisaldoxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC\underset{O}{\text{——}}N \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

Anis-anti-aldoxim-benzyläther $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Natrium-anis-anti-aldoxim und Benzylchlorid (BECKMANN, *B.* **23**, 1687). Aus Anisaldehyd und α-Benzyl-hydroxylamin, gelöst in Alkohol, bei Gegenwart von Natriumdicarbonat (B.). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 46,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Verbindet sich nicht mit Salzsäure. Jodwasserstoffsäure spaltet Benzyljodid ab.

Anis-anti-aldoxim-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-äther $C_{10}H_{10}O_3NCl_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Anis-anti-aldoxim und Chloral oder aus Anisaldehyd und Chloralhydroxylamin (BECK, HASE, *A.* **355**, 38, 41). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 71°.

Anis-syn-aldoxim-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-äther $C_{10}H_{10}O_3NCl_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus Anis-syn-aldoxim und Chloral (B., H., *A.* **355**, 38). — Krystalle (aus Ligroin). F: 90°.

Anis-anti-aldoxim-[β.β.β-tribrom-α-oxy-äthyl]-äther $C_{10}H_{10}O_3NBr_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CBr_3$. *B.* Aus Anis-anti-aldoxim und Bromal (B., H., *A.* **355**, 38). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 78°.

Anis-syn-aldoxim-[β.β.β-tribrom-α-oxy-äthyl]-äther $C_{10}H_{10}O_3NBr_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH(OH) \cdot CBr_3$. *B.* Aus Anis-syn-aldoxim und Bromal (B., H., *A.* **355**, 38). — Krystalle (aus Ligroin). F: 99°.

Anis-anti-aldoxim-acetat $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Anis-anti-aldoxim und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (HANTZSCH, *B.* **24**, 41). Aus Anis-syn-aldoxim-acetat bei der Einw. von HCl oder Acetylchlorid (H.). — Prismen (aus Aceton). F: 48°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Xylol.

Anis-syn-aldoxim-acetat $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *Darst.* Man löst Anis-syn-aldoxim möglichst rasch in möglichst geringem Überschuß von Essigsäureanhydrid, kühlt sofort mit Eiswasser ab, reibt und verdunstet im Vakuum (HANTZSCH, *B.* **24**, 38). — Säulen (aus Xylol). F: 64° (H., *B.* **24**, 41). Schwerer löslich in Xylol als das anti-Oxim-acetat (H., *B.* **24**, 41). — Wird durch HCl oder Acetylchlorid in Anis-anti-aldoxim-acetat umgewandelt (H., *B.* **24**, 41). Ammoniak verseift zu Anis-syn-aldoxim (H., *B.* **24**, 41). Wird von Soda oder beim Stehen mit Essigsäureanhydrid in Anissäurenitril umgewandelt (H., *B.* **24**, 41). Dieselbe Umwandlung findet langsam statt durch Einw. von Wasser; Bestimmung der Geschwindigkeit dieses Vorganges in und ohne Gegenwart von Natriumacetat: H., *Ph. Ch.* **13**, 518.

N-Carbaminyl-isoanisaldoxim $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC\underset{O}{\text{——}}N \cdot CO \cdot NH_2$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot CO \cdot NH_2$ s. Syst. No. 4221.

„Anisaldoximperoxyd" $C_{16}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC\underset{O}{\text{——}}N \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(:O) \cdot O \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ s. Syst. No. 4221.

4-Äthoxy-benz-anti-aldoxim $C_9H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H \\ \| \\ HO \cdot N \end{array}$. *B.* s. u. bei dem syn-Oxim. — F: 118° (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 518; vgl. SCHOLL, KREMPER, *B.* **36**, 652).

4-Äthoxy-benz-syn-aldoxim $C_9H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot H \\ \| \\ N \cdot OH \end{array}$. *B.* Man versetzt p-Äthoxy-benzaldehyd mit einer durch NaOH alkalisch gemachten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, fügt Alkohol zu, fällt nach mehreren Stunden das anti-Oxim durch CO_2, extrahiert es mit Äther und leitet in die absol.-äther. Lösung Chlorwasserstoff ein, worauf man das entstandene salzsaure Salz mit wäßr. Soda zersetzt (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 518). — F: 157°.

4-[β-Brom-äthoxy]-benzaldoxim $C_9H_{10}O_2NBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 4-[β-Brom-äthoxy]-benzaldehyd (S. 73), salzsaurem Hydroxylamin und Soda bei eintägigem Stehen in Alkohol (GATTERMANN, *A.* **357**, 352). — Farblose Blätter (aus verd. Alkohol). F: 108°.

4-Äthoxy-benz-syn-aldoxim-acetat $C_{11}H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *Darst.* Man löst eine geringe Menge absolut reines 4-Äthoxy-benz-syn-aldoxim in möglichst wenig Essigsäureanhydrid und bringt das entstandene Acetat möglichst rasch zum Krystallisieren (HANTZSCH, *Ph. Ch.* **13**, 511, 518). — F: 136°.

4-Phenoxy-benzaldoxim $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. Krystallinisches Pulver (aus Ligroin). F: 86° (GATTERMANN, *A*. **357**, 364).

4-Benzyloxy-benzaldoxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B*. Aus 4-Benzyloxy-benzaldehyd durch Oximieren (AUWERS, WALKER, *B*. **31**, 3041). — Krystalle (aus Ligroin). F: 110—111,5°.

4-[β-Oxy-äthoxy]-benzaldoxim, Äthylenglykol-mono-[4-oximinomethyl-phenyläther] $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98—99° (GATTERMANN, *A*. **357**, 354).

Dioxim des Trimethylenglykol-bis-[4-formyl-phenyläthers], Trimethylenglykol-bis-[4-oximinomethyl-phenyläther] $C_{17}H_{18}O_4N_2 = CH_2[CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH]_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154° (G., *A*. **357**, 376).

Oxim der 4-Formyl-phenoxyessigsäure, 4-Oximinomethyl-phenoxyessigsäure, Oxim der 4-Oxy-benzaldehyd-O-essigsäure $C_9H_9O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$. *B*. Aus 4-formyl-phenoxyessigsaurem Natrium, salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr. Lösung unter Vermeidung von Erwärmung (ELKAN, *B*. **19**, 3052). — Nadeln (aus Wasser). F: 168°.

Bis-[4-oxy-benzal]-hydrazin, 4.4'-Dioxy-benzaldazin, symm. Bis-[4-oxy-phenyl]-azimethylen $C_{14}H_{12}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B*. Aus p-Oxy-benzaldehyd und einer sehr verd. Lösung von Hydrazinsulfat und Soda (KNÖPFER, *M*. **30**, 31, 33). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei ca. 268° (VORLÄNDER, *B*. **39**, 807), 267° (K.). — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol das Phenylhydrazon des p-Oxy-benzaldehyds (K.).

4-Oxy-benzaldehyd-formylhydrazon, [4-Oxy-benzal]-formyl-hydrazin $C_8H_8O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CHO$. *B*. Beim Schütteln der wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Formhydrazid mit 1 Mol.-Gew. p-Oxy-benzaldehyd (CURTIUS, SCHÖFER, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 181). — Blättchen (aus Alkohol). F: 243°.

Oxalsäure-bis-[4-oxy-benzalhydrazid], Bis-[4-oxy-benzal]-oxalhydrazid $C_{16}H_{14}O_4N_4 = [-CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH]_2$. *B*. Beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. Oxalhydrazid mit 2 Mol.-Gew. p-Oxy-benzaldehyd in wäßr. Lösung (CU., SCHÖ., SCHW., *J. pr.* [2] **51**, 196). — Schmilzt oberhalb des Siedepunktes der konz. Schwefelsäure. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol.

Malonsäure-bis-[4-oxy-benzalhydrazid] $C_{17}H_{16}O_4N_4 = CH_2(CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$. *B*. Beim Schütteln von Malonsäuredihydrazid und p-Oxy-benzaldehyd in wäßr. Lösung (CU., SCHÖ., SCHW., *J. pr.* [2] **51**, 189). — Krystallpulver. F: 163°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in absol. Alkohol.

Bernsteinsäure-bis-[4-oxy-benzalhydrazid], Bis-[4-oxy-benzal]-succinhydrazid $C_{18}H_{18}O_4N_4 = [-CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH]_2$. *B*. Beim Schütteln von Succinhydrazid und p-Oxy-benzaldehyd in wäßr. Lösung (CU., SCHÖ., SCHW., *J. pr.* [2] **51**, 192). — Krystallinisches Pulver. F: 216°. Leicht löslich in absol. Alkohol.

Kohlensäure-[2-oxy-phenylester]-[4-oxy-benzalhydrazid], [4-Oxy-benzal]-hydrazin-N-carbonsäure-[2-oxy-phenyl]-ester, Brenzcatechinmonokohlensäure-[4-oxy-benzalhydrazid] $C_{14}H_{12}O_4N_2 + H_2O = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH + H_2O$. *B*. Aus Brenzcatechinmonokohlensäure-hydrazid und p-Oxy-benzaldehyd in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (EINHORN, LINDENBERG, *A*. **300**, 150). — Farblose Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Gibt mit $FeCl_3$ keine Farbenreaktion.

Kohlensäure-amid-[4-oxy-benzalhydrazid], 1-[4-Oxy-benzal]-semicarbazid, 4-Oxy-benzaldehyd-semicarbazon $C_8H_9O_2N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B*. Aus p-Oxy-benzaldehyd und Semicarbazid (BORSCHE, BOLSER, *B*. **34**, 2098). — Gelbliches Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 223—225°.

Kohlensäure-amidin-[4-oxy-benzalhydrazid], 4-Oxy-benzaldehyd-guanylhydrazon, [4-Oxy-benzal]-aminoguanidin $C_8H_{10}ON_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$. *B*. Man schüttelt eine wäßr. Lösung des Aminoguanidinnitrats mit p-Oxy-benzaldehyd, setzt einen Tropfen Säure zu, löst das entstandene Nitrat des [4-Oxy-benzal]-aminoguanidins in Kalilauge, fällt dann die freie Base durch CO_2 und krystallisiert sie aus Chloroform um (THIELE, BIHAN, *A*. **302**, 304). — Krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in Tafeln, die 1 Mol. Wasser enthalten, das sie bei 110° abgeben. F: 204°. — $C_8H_{10}ON_4 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 216°.

Thiokohlensäure-amid-[4-oxy-benzalhydrazid], 1-[4-Oxy-benzal]-thiosemicarbazid, 4-Oxy-benzaldehyd-thiosemicarbazon $C_8H_9ON_3S = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$.

B. Zu einer alkoh. Lösung von p-Oxy-benzaldehyd gibt man allmählich eine wäßr. Lösung der gleichen Gewichtsmenge von salzsaurem Thiosemicarbazid (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2604). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 215° braun, schmilzt bei 224°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol, CS_2, Chloroform.

Glykolsäure-[4-oxy-benzalhydrazid] $C_9H_{10}O_3N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von Glykolsäurehydrazid mit p-Oxy-benzaldehyd (CURTIUS, SCHWAN, *J. pr.* [2] **51**, 368). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser); fleischfarbene Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 215—216°.

Dianisalhydrazin, Anisaldazin, symm. Bis-[4-methoxy-phenyl]-azimethylen $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd, Hydrazinsulfat und Soda (KNÖPFER, *M.* **30**, 31, 32). — Goldgelbe Blättchen. Schmilzt bei 168° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 177° klar wird (K.). An einem von FRANZEN dargestellten Präparat fanden BREDIG, SHUKOWSKI (*B.* **37**, 3422) dieselbe Erscheinung bei 160° und 180°. Klärungspunkt: 182,6° (BOSE, CONRAT, *C.* **1908** I, 1243), 183,8° (C., *C.* **1909** I, 1376). Dilatometrische Untersuchungen in der Nähe des Klärungspunktes: C., *C.* **1909** I, 1376. Viscosität in der Nähe des Klärungspunktes: BOSE, C.; vgl. BOSE, *C.* **1909** I, 707. Die trübe Schmelze wird durch elektrische Kataphorese nicht geklärt (BR., SH.). Die trübe Schmelze hellt sich im magnetischen Felde auf (BOSE, *C.* **1909** I, 1448). Anisaldazin ist fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Benzol (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 944). Optisches Verhalten in Mischung mit p-Methoxy-zimtsäure: LEHMANN, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 160. Anisaldazin gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol Anisaldehyd-phenylhydrazon (K.).

Kohlensäure-[2-oxy-phenylester]-anisalhydrazid, Anisalhydrazin-N-carbonsäure-[2-oxy-phenyl]-ester, Brenzcatechinmonokohlensäure-anisalhydrazid $C_{15}H_{14}O_4N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Brenzcatechinmonokohlensäure-hydrazid und Anisaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbade (EINHORN, LINDENBERG, *A.* **300**, 151). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°.

Kohlensäure-amid-anisalhydrazid, 1-Anisal-semicarbazid, Anisaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 203—204° (WALBAUM, *J. pr.* [2] **68**, 247), 203° (SCHIMMEL & Co., D. R. P. 150170; *C.* **1904** I, 1186).

2-Methyl-1-anisal-semicarbazid, Anisaldehyd-methylsemicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N(CH_3)\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Anisaldehyd und Methylsemicarbazid in verd. Essigsäure (MICHAELIS, HADANCK, *B.* **41**, 3286). — Nadeln (aus Wasser + Alkohol). F: 191°.

Bis-[4-äthoxy-benzal]-hydrazin, 4.4'-Diäthoxy-benzaldazin, symm. Bis-[4-äthoxy-phenyl]-azimethylen $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $[C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. Gelbe Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 172° zu einer trüben Flüssigkeit, welche bei 197° klar wird (GATTERMANN, *A.* **357**, 348).

Bis-[4-(β-brom-äthoxy)-benzal]-hydrazin, 4.4'-Bis-[β-brom-äthoxy]-benzaldazin, symm. Bis-[4-(β-brom-äthoxy)-phenyl]-azimethylen $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_2$ = $[CH_2Br\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 176,5° (G., *A.* **357**, 353).

Kohlensäure-amid-[4-äthoxy-benzalhydrazid], 1-[4-Äthoxy-benzal]-semicarbazid, 4-Äthoxy-benzaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 208° (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 306).

Bis-[4-phenoxy-benzal]-hydrazin, 4.4'-Diphenoxy-benzaldazin, symm. Bis-[4-phenoxy-phenyl]-azimethylen $C_{26}H_{20}O_2N_2$ = $[C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. Schwefelgelbe Blätter (aus Eisessig). F: 143° (GATTERMANN, *A.* **357**, 364).

Bis-[4-(β-oxy-äthoxy)-benzal]-hydrazin, 4.4'-Bis-[β-oxy-äthoxy]-benzaldazin, symm. Bis-[4-(β-oxy-äthoxy)-phenyl]-azimethylen $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $[HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). Schmilzt bei 184° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 207° klar wird (G., *A.* **357**, 354).

Disemicarbazon des Trimethylenglykol-bis-[4-formyl-phenyläthers] $C_{19}H_{22}O_4N_6$ = $CH_2(CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)_2$. Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 297—298° (G., *A.* **357**, 376).

Bis-[4-acetoxy-benzal]-hydrazin, 4.4'-Diacetoxy-benzaldazin, symm. Bis-[4-acetoxy-phenyl]-azimethylen $C_{18}H_{16}O_4N_2$ = $[CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-benzaldazin und Essigsäureanhydrid in alkal. Lösung (VORLÄNDER, *B.* **39**, 807, 810). Aus p-Acetoxy-benzaldehyd und Hydrazin (V., *B.* **39**, 810). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 185° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 192° klar wird.

Bis-[4-carbäthoxyloxy-benzal]-hydrazin, 4.4'-Bis-carbäthoxyloxy-benzaldazin, symm. Bis-[4-carbäthoxyloxy-phenyl]-azimethylen $C_{20}H_{20}O_6N_2$ = $[C_2H_5\cdot O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. F: 170° (V., *B.* **39**, 807).

Substitutionsderivate des p-Oxy-benzaldehyds.

2-Chlor-4-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_2Cl$ = HO·C_6H_3Cl·CHO. *Darst.* Durch Einw. von HCl auf ein Gemisch von 12 g m-Chlor-phenol und 15 ccm wasserfreier Blausäure in 45 g Benzol in Gegenwart von 20 g $AlCl_3$, zuletzt bei 30°, und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 334). — Nadeln (aus Wasser). F: 146,5°.

2-Chlor-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Chlor-anisaldehyd $C_8H_7O_2Cl$ = CH_3·O·C_6H_3Cl·CHO. *B.* Durch Methylierung von 2-Chlor-4-oxy-benzaldehyd (GATTERMANN, *A.* **357**, 349). Bei 3-stdg. Kochen von 2-Chlor-4-nitro-benzaldehyd mit Natriummethylat und Methylalkohol (TIEMANN, *B.* **24**, 709). — *Darst.* Aus 7 g m-Chlor-anisol, 30 g Benzol, 11 g $AlCl_3$ und 10 ccm HCN mit HCl, zuletzt bei 25°, analog der Darstellung von 2-Chlor-4-oxy-benzaldehyd (G.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 62—63° (T.), 62,5° (G.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (T.).

2-Chlor-4-äthoxy-benzaldehyd $C_9H_9O_2Cl$ = C_2H_5·O·C_6H_3Cl·CHO. *Darst.* Aus 15 g m-Chlor-phenetol, 40 g Benzol, 15 ccm HCN und 25 g $AlCl_3$ mit HCl bei Zimmertemperatur, analog der Darstellung von 2-Chlor-4-oxy-benzaldehyd (G., *A.* **357**, 349). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66,5°.

2-Chlor-4-oxy-benzaldoxim $C_7H_6O_2NCl$ = HO·C_6H_3Cl·CH:N·OH. Krystalle (aus Alkohol). F: 194° (G., *A.* **357**, 334).

2-Chlor-4-methoxy-benzaldoxim, 2-Chlor-anisaldoxim $C_8H_8O_2NCl$ = CH_3·O·C_6H_3Cl·CH:N·OH. *B.* Aus 2-Chlor-anisaldehyd, salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol (TIEMANN, *B.* **24**, 711). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und $CHCl_3$.

2-Chlor-4-äthoxy-benzaldoxim $C_9H_{10}O_2NCl$ = C_2H_5·O·C_6H_3Cl·CH:N·OH. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89,5° (GATTERMANN, *A.* **357**, 350).

2.2′-Dichlor-4.4′-dioxy-benzaldazin $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2$ = [HO·C_6H_3Cl·CH:N—$]_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Nitrobenzol). F: 255° (Zers.) (G., *A.* **357**, 335).

3-Chlor-4-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_2Cl$ = HO·C_6H_3Cl·CHO. *B.* Durch Einw. von Formaldehyd auf o-Chlor-phenol in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminverbindung und Spaltung des Reaktionsproduktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in eine eisgekühlte Chloroformlösung des p-Oxy-benzaldehyds (BILTZ, *B.* **37**, 4032). — Nadeln (aus Wasser). F: 139°; Kp_{14}: 149—150°; leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Chloroform, sehr wenig in kaltem Wasser (B.).

3-Chlor-4-methoxy-benzaldehyd, 3-Chlor-anisaldehyd $C_8H_7O_2Cl$ = CH_3·O·C_6H_3Cl·CHO. *Darst.* Aus o-Chlor-anisol, HCN und $AlCl_3$ in Benzol mit HCl, zuletzt bei 30°, analog der Darstellung von 2-Chlor-4-oxy-benzaldehyd (s. o.) (GATTERMANN, *B.* **31**, 1151; *A.* **357**, 348). — Nadeln (aus Ligroin). F: 53°.

3-Chlor-4-oxy-benzaldoxim $C_7H_6O_2NCl$ = HO·C_6H_3Cl·CH:N·OH *B.* Durch Kochen einer wäßr. Lösung von 3-Chlor-4-oxy-benzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin (BILTZ, *B.* **37**, 4034). — Nädelchen (aus Wasser oder Chloroform). F: 144—145°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Chloroform, Benzol.

3-Chlor-4-methoxy-benzaldoxim, 3-Chlor-anisaldoxim $C_8H_8O_2NCl$ = CH_3·O·C_6H_3Cl·CH:N·OH. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115° (GATTERMANN, *A.* **357**, 349).

3-Chlor-4-oxy-benzaldehyd-semicarbazon $C_8H_8O_2N_3Cl$ = HO·C_6H_3Cl·CH:N·NH·CO·NH_2. *B.* Zu einer heißen Lösung von 3-Chlor-4-oxy-benzaldehyd in Eisessig gibt man eine konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid (BILTZ, *B.* **37**, 4033). — Gelbliche Nadeln (aus sehr verd. Essigsäure). F: 210° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig, Alkohol, sehr wenig in Äther, Ligroin, Chloroform, kaltem Wasser.

3.5-Dichlor-4-oxy-benzaldehyd $C_7H_4O_2Cl_2$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·CHO. *B.* Beim Einleiten von trocknem Chlor in die Lösung von p-Oxy-benzaldehyd in Eisessig unter Erwärmen (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2356) oder in Chloroform unter Kühlung (BILTZ, *B.* **37**, 4033). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Chloroform). F: 156° (AU., R.), 158—159° (korr.) (B.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform, Ligroin (AU., R.). Kryoskopisches Verhalten: AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 342. — Gibt bei der Oxydation mit H_2O_2 in Kalilauge 2.6-Dichlor-hydrochinon (DAKIN, *Am.* **42**, 490).

Oxim $C_7H_5O_2NCl_2$ = HO·$C_6H_2Cl_2$·CH:N·OH. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 3.5-Dichlor-4-oxy-benzaldehyd in einer mäßig konz., 3-Mol.-Gew. NaOH enthaltenden Natronlauge mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und säuert bald darauf mit verd. Essigsäure an (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2357). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 185°. Leicht

löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 3.5-Dichlor-4-acetoxy-benzonitril.

Semicarbazon $C_8H_7O_2N_3Cl_2 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Man versetzt eine heiße Lösung von 3.5-Dichlor-4-oxy-benzaldehyd in Eisessig mit einer konz. wäßr. Lösung von Semicarbazid und kocht die Mischung $^1/_2$ Stde. (BILTZ, *B.* **37**, 4033). — Grünlichgelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 236—237° (korr.) (Zers.). Ziemlich löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, Chloroform, Benzol, Wasser.

2-Brom-4-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_2Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. *Darst.* Aus 30 g m-Bromphenol, 100 g Benzol, 35 g $AlCl_3$, 30 ccm HCN mittels HCl, zuletzt bei 40°, analog der Darstellung von 2-Chlor-4-oxy-benzaldehyd (S. 81) (GATTERMANN, *A.* **357**, 335). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 159,5°.

2-Brom-4-äthoxy-benzaldehyd $C_9H_9O_2Br = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. *Darst.* Aus 10 g m-Brom-phenetol, 40 g Benzol, 15 g $AlCl_3$, 10 ccm HCN mit HCl bei —8° bis schließlich +30°, analog der Darstellung von 2-Chlor-4-oxy-benzaldehyd (S. 81) (G., *A.* **357**, 350). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 69,5°.

2-Brom-4-oxy-benzaldoxim $C_7H_6O_2NBr = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH:N \cdot OH$. Derbe Krystalle (aus Alkohol). F: 128,5° (G., *A.* **357**, 335).

2.2'-Dibrom-4.4'-dioxy-benzaldazin $C_{14}H_{10}O_2N_2Br_2 = [HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH:N-]_2$. Nadeln (aus Xylol). F: 260° (G., *A.* **357**, 335).

3-Brom-4-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_2Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. *B.* Entsteht neben wenig 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd wenn man allmählich unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Brom in die abgekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Oxy-benzaldehyd in der 15-fachen Gewichtsmenge warmen Chloroforms einträgt; man läßt $^1/_2$ Tag lang stehen und krystallisiert den Rückstand nach Entfernung des Chloroforms aus siedendem Wasser um, wobei der 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd ungelöst bleibt (PAAL, *B.* **28**, 2409). Durch Einw. von Formaldehyd auf o-Brom-phenol in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminverbindung und Spaltung des Reaktionsproduktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). — Blätter (aus Wasser). F: 124° (P.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigester, Eisessig, Aceton, etwas schwerer in CS_2, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser und Ligroin (P.). Leicht löslich in verd. Alkalien (P.). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 341. — Gibt bei der Oxydation mit H_2O_2 in Natronlauge Bromhydrochinon (DAKIN, *Am.* **42**, 491). Beim Erhitzen mit Natronlauge unter Druck auf 150—200° entsteht Protocatechualdehyd (BAUM, D. R. P. 82078; *Frdl.* **4**, 134). Kondensation mit Resorcin: DANCKWORTT, *B.* **42**, 4170. — $NaC_7H_4O_2Br$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol (P.). — $AgC_7H_4O_2Br$. Gelbe Nädelchen (P.).

Oxim $C_7H_6O_2NBr = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 3-Brom-4-oxy-benzaldehyd in Natronlauge und etwas überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (PAAL, *B.* **28**, 2410). — Nadeln. F: 135°. Leicht löslich in heißem Wasser, Äther und Alkohol.

2 oder 3-Brom-4-methoxy-benzaldehyd, 2 oder 3-Brom-anisaldehyd $C_8H_7O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CHO$. *B.* Aus Anisaldehyd und Brom (CAHOURS, *A.* **56**, 308; *A. ch.* [3] **14**, 486). — Nadeln (aus Natronlauge). F: 52° (v. WALTHER, WETZLICH, *J. pr.* [2] **61**, 198). Destilliert unzersetzt (C.).

3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd $C_7H_4O_2Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CHO$. *B.* Aus p-Oxy-benzaldehyd und Bromwasser [2 Mol. Brom auf 1 Mol. p-Oxy-benzaldehyd; mit mehr Bromwasser entsteht „Tribromphenolbrom" (Bd. VII, S. 146)] (WERNER, *Bl.* [2] **46**, 277). Man trägt allmählich unter Kühlung 2 Mol.-Gew. Brom, verdünnt mit Eisessig, in die Lösung von 1 Mol.-Gew. p-Oxy-benzaldehyd in der 4—5-fachen Menge Eisessig ein (PAAL, *B.* **28**, 2408; vgl. HERZFELD, *B.* **10**, 2198). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181° (W.), 178—179° (P.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin, kaum löslich in heißem Wasser (P.). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 342. — Gibt bei der Oxydation mit H_2O_2 in Natronlauge 2.6-Dibrom-hydrochinon (DAKIN, *Am.* **42**, 491).

Oxim $C_7H_5O_2NBr_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-benzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in Natronlauge (PAAL, KROMSCHRÖDER, *B.* **28**, 3236). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

3-Jod-4-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_2I = HO\cdot C_6H_3I\cdot CHO$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd beim Kochen von 1 Tl. p-Oxy-benzaldehyd mit 2 Tln. Jod, 20 Tln. Alkohol und 60 Tln. Wasser (PAAL, *B.* **28**, 2413). Durch Einw. von Formaldehyd auf o-Jod-phenol in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminverbindung und Spaltung des Reaktionsproduktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900 I**, 523). — Blätter (aus heißem Wasser). F: 108° (P.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (P.). — Beim Erhitzen mit Natronlauge unter Druck auf 150—180° entsteht Protocatechualdehyd (BAUM, D. R. P. 82078; *Frdl.* **4**, 134).

3-Jod-4-methoxy-benzaldehyd, 3-Jod-anisaldehyd $C_8H_7O_2I = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3I\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Jod auf Anisaldehyd bei 100° in Gegenwart von Jodsäure (SEIDEL, *J. pr.* [2] **59**, 141). — Säulen oder Tafeln von quadratischem Habitus (aus Äther). F: 106,5° bis 107°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, weniger leicht in Äther, schwerer in Ligroin, schwer in Wasser.

Oxim $C_8H_8O_2NI = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3I\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Jod-anisaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (S., *J. pr.* [2] **59**, 145). — Gelbliche Krystalle (aus Äther). F: 129—130°.

3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd $C_7H_4O_2I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CHO$. *B.* Bei kurzem Kochen von 6 Tln. p-Oxy-benzaldehyd mit 12,5 Tln. Jod, 1,1 Tln. Jodsäure, 70 Tln. Alkohol und 150 Tln. Wasser (PAAL, *B.* **28**, 2412; vgl. HERZFELD, *B.* **10**, 2198). Aus p-Oxy-benzaldehyd durch Jod und HgO in wäßr. Alkohol (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 205). Durch Einw. von Chloroform und Kalilauge auf 2.6-Dijod-phenol (BRENANS, *C. r.* **134**, 358). — Krystalle. F: 198° bis 199° (P.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Essigester und verd. Alkalien (P.). Kryoskopisches Verhalten: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 342. — Mit Aceton + Natronlauge entsteht 3.5-Dijod-4-oxy-benzalaceton. — $AgC_7H_3O_2I_2$. Pulveriger Niederschlag (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2303).

Oxim $C_7H_5O_2NI_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd in Natronlauge und salzsaurem Hydroxylamin (P., M., *B.* **29**, 2303). — Nadeln (aus Alkohol). F: 203° (P., M.), 192° (AUWERS, REIS, *B.* **29**, 2357), 210° (Zers.) (SEIDEL, *J. pr.* [2] **57**, 205). Schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol, Chloroform und Benzol (P., M.; A., R.).

2-Nitro-4-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Beim Eintragen einer wäßr. Lösung von 2-Nitro-benzaldehyd-diazoniumchlorid-(4) in heiße verd. Schwefelsäure (SACHS, KANTOROWICZ, *B.* **39**, 2758). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol) von intensiv stechendem Geruch. F: 67°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Alkohol, Äther, Kalilauge, schwer in Wasser. — Färbt sich am Licht gelb unter Bildung von 2-Nitroso-4-oxy-benzoesäure.

3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd $C_7H_5O_4N = HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus p-Oxy-benzaldehyd beim Erhitzen mit sehr verd. Salpetersäure (MAZZARA, *G.* **7**, 285; *J.* **1877**, 617) oder bei Behandlung mit Salpeterschwefelsäure (HERZFELD, *B.* **10**, 1269). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf p-Oxy-benzaldehyd (PINNOW, KOCH, *B.* **30**, 2857 Anm. 2). Aus salzsaurem p-Amino-benzaldehyd, gelöst in heißem Wasser unter Zusatz von HNO_3, durch Diazotierung (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 118; WA., BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **57**, 539). Durch längeres Erwärmen von 3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd mit verd. Natronlauge (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 92). Beim Kochen von 4-Brom-3-nitro-benzaldehyd mit Sodalösung (SCHÖPFF, *B.* **24**, 3776). — *Darst.* Bei gelindem Erwärmen von 1 Tl. p-Oxy-benzaldehyd, gelöst in 4 Tln. Eisessig, mit etwas mehr als der berechneten Menge Salpetersäure (D: 1,4) (PAAL, *B.* **28**, 2413). Beim Erhitzen von 4-Chlor-3-nitro-benzaldehyd mit Kaliumacetat oder wäßr. Sodalösung auf 140—150° bezw. beim Kochen mit der berechneten Menge Kalilauge (ERDMANN, D. R. P. 60077; *Frdl.* **3**, 64). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140° (H.), 139—140,5° (M.; SCH.), 141—142° (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 996), 142° (E.), 143,5—144,5° (PI., Ko.), 144,5° (C., SP.). Löslich in Alkohol und heißem Wasser; sehr wenig löslich in Äther und $CHCl_3$ (M.; H.). Kryoskopisches Verhalten: AU., ORTON, *Ph. Ch.* **21**, 341. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rötliche Färbung (M.; H.). — $NaC_7H_4O_4N$. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (E.). — $KC_7H_4O_4N + H_2O$. Goldgelbe Tafeln (aus Wasser) (M.). — $AgC_7H_4O_4N$. Kanariengelber Niederschlag (M.).

3-Nitro-4-methoxy-benzaldehyd, 3-Nitro-anisaldehyd $C_8H_7O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd in ein Gemisch von konz. Salpetersäure (1 Mol.-Gew. HNO_3) und der 20-fachen Menge konz. Schwefelsäure bei 0° (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 370). Man tröpfelt 5 g Anisaldehyd in 50 ccm konz.

Salpetersäure (D: 1,41) bei gewöhnlicher Temperatur ein und läßt 4 Stdn. stehen (SALWAY, *Soc.* **95**, 1164). Durch Methylieren von 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd (ERDMANN, D. R. P. 60077; *Frdl.* **3**, 64). Durch Kochen von 4-Chlor-3-nitro-benzaldehyd mit Natriummethylat bezw. mit KOH in Methylalkohol (ER.). — Farblose Nadeln (aus Chloroform durch Ligroin oder aus Alkohol). F: 86—87° (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 726; *G.* **37** I, 469), 85° (ER.), 84° (S.), 83,5° (EI., G.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (EI., G.). — Mit H_2S und alkoh. Salzsäure in der Kälte entsteht β-[Tris-(3-nitro-thioanisaldehyd)] (WÖRNER, *B.* **29**, 157).

3-Nitro-4-oxy-benzaldoxim $C_7H_6O_4N_2$ = $HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 16 g 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd und 16 g KOH in Wasser mit 13 g salzsaurem Hydroxylamin (AUWERS, RÖHRIG, *B.* **30**, 996). — Prismen oder Nadeln (aus Chloroform + absol. Alkohol). F: 169°. Mäßig löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. — Geht bei 2-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid in 3-Nitro-4-acetoxy-benzonitril über.

3-Nitro-anis-anti-aldoxim, 3-Nitro-α-anisaldoxim $C_8H_8O_4N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C\cdot H$ / $HO\cdot N$ (Doppelbindung C=N). *B.* Bei etwa 1-stdg. Erhitzen von 5 g 3-Nitro-anisaldehyd in 50 ccm Alkohol mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 726; *G.* **37** I, 469). — Nadelförmige Krystalle. F: 170°. Sehr leicht löslich in Äther und Aceton, leicht in warmem Alkohol und Benzol. Löslich in Alkali mit gelbroter Farbe. — Von 5 g 3-Nitro-anis-anti-aldoxim, gelöst in 30 ccm Benzol, wurde bei 19-tägiger Sonnenbelichtung etwa der fünfte Teil in 3-Nitro-anis-syn-aldoxim (s. u.) umgewandelt. Durch Einleiten von HCl in die äther. Lösung und Zersetzung des gebildeten salzsauren Salzes mit Sodalösung erhält man das syn-Oxim.

3-Nitro-anis-syn-aldoxim, 3-Nitro-β-anisaldoxim $C_8H_8O_4N_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C\cdot H$ / $N\cdot OH$ (Doppelbindung C=N). *B.* Aus dem anti-Oxim (s. o.) durch Belichtung oder durch Einleiten von HCl in die äther. Lösung und Zersetzung des gebildeten salzsauren Salzes mit Sodalösung (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 727; *G.* **37** I, 470). — Gelbliche Nadeln. F: 168—170°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

3-Nitro-anis-anti-aldoxim-benzyläther $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 3-Nitro-anis-anti-aldoxim, gelöst in absol.-alkoh. Natriumäthylatlösung, durch Einw. von Benzylchlorid (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 727; *G.* **37** I, 470). — Nädelchen (aus sehr wenig Alkohol). F: 124°. Ziemlich löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in der Kälte.

3-Nitro-anis-syn-aldoxim-benzyläther $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:N\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem syn-Oxim analog der anti-Verbindung (CIUSA, *R. A. L.* [5] **15** II, 727; *G.* **37** I, 470). — Gelbe Nadeln (aus viel Alkohol). F: 195°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol.

3.5-Dinitro-4-methoxy-benzaldehyd, 3.5-Dinitro-anisaldehyd $C_8H_6O_6N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CHO$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd in ein Gemisch von konz. Salpetersäure (1 Mol.-Gew. HNO_3) und der 20-fachen Menge konz. Schwefelsäure oberhalb 0° (WÖRNER, *B.* **29**, 157). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 86°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Petroläther. — Mit H_2S und alkoh. Salzsäure entsteht nur β-[Tris-(3.5-dinitro-thioanisaldehyd)].

Derivate von Schwefelanalogen des p-Oxy-benzaldehyds.

4-Äthylthio-benzaldehyd, Äthyl-[4-formyl-phenyl]-sulfid $C_9H_{10}OS = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Man setzt 4-Äthylthio-phenylmagnesiumjodid in Äther mit Äthoxymethylenanilin $C_6H_5\cdot N:CH\cdot O\cdot C_2H_5$ um und zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 279). — Gelbes Öl von sehr charakteristischem Geruch. Kp: 244—245°. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Äthyl-[4-carboxy-phenyl]-sulfon.

Bis-[4-formyl-phenyl]-sulfon, 4.4′-Diformyl-diphenylsulfon, Diphenylsulfon-dialdehyd-(4.4′) $C_{14}H_{10}O_4S + 1^1/_2H_2O = (OHC\cdot C_6H_4)_2SO_2 + 1^1/_2H_2O$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4.4′-Bis-dibrommethyl-diphenylsulfon mit 15 Tln. Wasser und etwas Kreide auf 170—180° (GENVRESSE, *Bl.* [3] **11**, 505). — Nädelchen (aus Wasser). F: 179°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in siedendem Wasser. — Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in 4.4′-Bis-oxymethyl-diphenylsulfon und 4.4′-Dicarboxy-diphenylsulfon. — $C_{14}H_{10}O_4S + 2NaHSO_3 + 1^1/_2H_2O$.

Bis-[4-äthylthio-benzal]-hydrazin, 4.4′-Bis-äthylthio-benzaldazin, symm. Bis-[4-äthylthio-phenyl]-azimethylen $C_{18}H_{20}N_2S_2 = [C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH:N-]_2$. Goldgelbe

Blättchen (aus Eisessig). F: 152°. Gibt mit H_2SO_4 Rotfärbung (MONIER-WILLIAMS, *Soc.* **89**, 279).

4-Äthylthio-benzaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{13}ON_3S = C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: 193°; schwer löslich in verd. Alkohol (M.-W., *Soc.* **89**, 279).

Trimerer 4-Oxy-thiobenzaldehyd $C_{21}H_{18}O_3S_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC{<}{S \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \atop S \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH)}{>}S$ s. Syst. No. 2956.

Trimerer 4-Methoxy-thiobenzaldehyd, α- und β-[Tris-thioanisaldehyd] $C_{24}H_{24}O_3S_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC{<}{S \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \atop S \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)}{>}S$ s. Syst. No. 2956.

Polymerer 4-Methoxy-thiobenzaldehyd, polymerer Thioanisaldehyd $[C_8H_8OS]_x = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHS]_x$. *B.* Entsteht neben Dianisyldisulfid $[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot S-]_2$ (Bd. VI, S. 901) beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd mit 1 Mol.-Gew. farblosem $(NH_4)_2S$; man kocht das Produkt mit siedendem Alkohol aus, worin nur das Dianisyldisulfid löslich ist (BAUMANN, FROMM, *B.* **24**, 1444). — Undeutlich krystallinisch. F: 90—92°. — Jod bewirkt Umlagerung in β-[Tris-thioanisaldehyd] (Syst. No. 2956).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2$.

1. ***2-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2-oxy-phenyl]-keton, o-Acetylphenol, o-Acetophenol, 2-Oxy-acetophenon, o-Oxy-acetophenon*** $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *V.* Im flüchtigen Öl aus dem Holz und der Rinde von Chione glabra (DUNSTAN, HENRY, *Soc.* **75**, 67). — *B.* Aus o-Amino-acetophenon durch Diazotieren und Verkochen (FRIEDLÄNDER, NEUDÖRFER, *B.* **30**, 1080; DU., HENRY). Der Methyläther entsteht beim 10-stdg. Erhitzen des 2-Methoxy-benzoylessigsäure-äthylester mit verd. Schwefelsäure am Rückflußkühler; er liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130° (TAHARA, *B.* **25**, 1308, 1309)), bezw. mit verd. Salzsäure auf 120° (v. KOSTANECKI, SZABRAŃSKI, *B.* **37**, 2634) oder auch beim Kochen mit konz. Salzsäure (EDELSTEIN, v. K., *B.* **38**, 1507) o-Oxy-acetophenon. Aus dem Methyläther durch $AlCl_3$ in Benzol (DILTHEY, SCHUMACHER, *A.* **344**, 339). Beim Eindampfen von Flavon mit 30%iger Kalilauge, neben Acetophenon, Benzoesäure und Salicylsäure (FEUERSTEIN, v. K., *B.* **31**, 1761). Beim Kochen von Flavon mit alkoh. Natronlauge, neben Benzoesäure (FEU., v. K., *B.* **31**, 1762). Bei der Spaltung von 4-Phenacyliden-flaven $C_6H_4{<}{C(:CH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \atop O \text{———————} C \cdot C_6H_5}$ mit Natriumalkoholat (FEU., v. K., *B.* **31**, 715). — *Darst.* Durch Kochen von diazotiertem o-Amino-acetophenon mit Wasser (FR., NEU.). — Öl. Kp_{717}: 213° (TA.). $D^{18,2}$: 1,1302 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Eisessig (TA.). $n_{\alpha}^{18,2}$: 1,55405 (EI., BE., HENRARD). — Gibt mit H_2O_2 in alkal. Lösung Brenzcatechin (DAKIN, *Am.* **42**, 495). Wird von $FeCl_3$ violettrot gefärbt (TA.). Beim Übergießen von o-Oxy-acetophenon mit konz. Natronlauge erhält man das Natriumsalz, das aus Alkohol in farblosen Blättchen krystallisiert (TA.).

Methyl-[2-methoxy-phenyl]-keton, o-Acetyl-anisol, 2-Methoxy-acetophenon $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 10-stdg. Kochen von 2-Methoxy-benzoylessigsäure-äthylester mit verd. Schwefelsäure (TAHARA, *B.* **25**, 1308). Aus Methyl-[2-methoxy-phenyl]-carbinol durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure (KLAGES, *B.* **36**, 3589). Durch Oxydation von 2-Methoxy-1-isopropenyl-benzol (Bd. VI, S. 572) mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 597). — Gelbliches Öl. Kp: 245° (B., TI.); Kp_{13}: 120—121° (K.); Kp_{712}: 240° (TA.); Kp_{757}: 239° (K.).

Methyl-[2-äthoxy-phenyl]-keton, o-Acetyl-phenetol, 2-Äthoxy-acetophenon $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben wenig β-Chlor-β-[2-äthoxy-phenyl]-acrylsäure beim Kochen von 2-Äthoxy-phenylpropiolsäure mit 20—30 Tln. verd. Salzsäure (FITTIG, CLAUS, *A.* **269**, 10). Beim Kochen von 2-Äthoxy-benzoylessigester mit verd. Schwefelsäure (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3036). — Prismen (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Ligroin). F: 38,5—39,5° (F., C.), 43°; Kp: 243—244° (BES., BA., J.). Flüchtig mit Wasserdampf (F., C.; BES., BA., J.). $D^{78,3}$: 1,0036 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (F., C.). $n_{\alpha}^{78,3}$: 1,49684 (E., BER., H.). — Mit Essigester und Natriumäthylat entsteht 2-Äthoxy-benzoylaceton (BES., BA., J.).

Methyl-[2-acetoxy-phenyl]-keton, 2-Acetoxy-acetophenon $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Oxy-acetophenons und Acetylchlorid in Äther (TAHARA, *B.* **25**, 1310). Durch Erhitzen von 2-Oxy-acetophenon mit Essigsäureanhydrid auf 150° oder durch kurzes Kochen unter Zusatz von Natriumacetat (FRIEDLÄNDER,

Neudörfer, *B.* **30**, 1080). — Sechsseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 89° (T.; F., N.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig (T.).

Methyl-[2-oxy-phenyl]-ketoxim, 2-Oxy-acetophenon-oxim $C_8H_9O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Durch Behandeln der Fraktion Kp_{34}: 160—165° des flüchtigen Öles von Chione glabra mit Hydroxylamin (Dunstan, Henry, *Soc.* **75**, 69). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 112°.

Methyl-[2-methoxy-phenyl]-ketoxim, 2-Methoxy-acetophenon-oxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Man versetzt die wäßr. Lösung von 2 g salzsaurem Hydroxylamin und 1 g Soda mit 2 g 2-Methoxy-acetophenon und mit Alkohol, bis klare Lösung entsteht (Klages, *B.* **36**, 3589). — Nadeln. F: 83°.

2-Methoxy-acetophenon-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methoxy-acetophenon in alkoh. Lösung und freiem Semicarbazid beim Stehen (Klages, *B.* **36**, 3589). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—182°.

Methyl-[5-chlor-2-oxy-phenyl]-keton, 5-Chlor-2-oxy-acetophenon $C_8H_7O_2Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Chlor-phenol und Acetylchlorid in Gegenwart von sublimiertem $FeCl_3$ (Nencki, Stöber, *B.* **30**, 1771). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 55° (N., St.), 57° (Claus, D. R. P. 96659; *C.* **1898** II, 158). Schwer löslich in heißem Wasser; die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ kirschrot gefärbt (N., St.).

Chlormethyl-[5-chlor-2-methoxy-phenyl]-keton, 5.ω-Dichlor-2-methoxy-acetophenon $C_9H_8O_2Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus p-Chlor-anisol und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (Kunckell, Johannssen, *B.* **31**, 170). — F: 71°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. Der Dampf reizt heftig zu Tränen.

Methyl-[5-brom-2-oxy-phenyl]-keton, 5-Brom-2-oxy-acetophenon $C_8H_7O_2Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von p-Brom-phenetol mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid (Claus, D. R. P. 96659; *C.* **1898** II, 158). Durch Kochen von 6-Bromflavon (O = 1) mit Natriumalkoholatlösung (v. Kostanecki, Ludwig, *B.* **31**, 2953). Bei der Spaltung von 6-Brom-4-phenacyliden-flaven durch Kochen mit Natriumalkoholat (Feuerstein, v. K., *B.* **31**, 716). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 61—62° (F., v. K.), 62° (Cl.). Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ violett (F., v. K.). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen (F., v. K.).

Brommethyl-[2-acetoxy-phenyl]-keton, ω-Brom-2-acetoxy-acetophenon $C_{10}H_9O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Bei Einw. von Brom auf 2-Acetoxy-acetophenon in CS_2-Lösung (Friedländer, Neudörfer, *B.* **30**, 1080). — Nadeln (aus Ligroin). F: 67°. Leicht löslich. Riecht stechend. — Gibt beim Kochen mit Kreide und Wasser 3-Keto-cumaran $C_6H_4<^{O}_{CO}>CH_2$.

Chlormethyl-[5-brom-2-methoxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-5-brom-2-methoxy-acetophenon $C_9H_8O_2ClBr = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus p-Brom-anisol und Chloracetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Kunckell, Johannssen, *B.* **30**, 1716; **31**, 171). — Nadeln. F: 94°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Methyl-[2-sulfhydryl-phenyl]-keton, o-Acetyl-thiophenol, 2-Sulfhydryl-acetophenon $C_8H_8OS = HS\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Amino-acetophenon über die Diazoverbindung (Höchster Farbw., D. R. P. 198509; *C.* **1908** I, 2118). — Öl. Siedet im Vakuum bei 124—126°. — Oxydiert sich an der Luft zu 2.2'-Diacetyl-diphenyldisulfid. Bei der Einw. von Luftsauerstoff auf die alkal. Lösung entsteht Thioindigorot $C_6H_4<^{CO}_{S}>C:C<^{CO}_{S}>C_6H_4$.

2.2'-Diacetyl-diphenyldisulfid $C_{16}H_{14}O_2S_2 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot S\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Acetyl-thiophenol durch Luftsauerstoff (H. F., D. R. P. 198509; *C.* **1908** I, 2118). — Farblose Krystalle (aus Alkohol).

2. ***3-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[3-oxy-phenyl]-keton, m-Acetyl-phenol, m-Acetophenol, 3-Oxy-acetophenon, m-Oxy-acetophenon*** $C_8H_8O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Nitro-acetophenon durch Reduzieren, Diazotieren und Zersetzen der Diazoverbindung (Biginelli, *G.* **24** I, 440; Besthorn, Banzhaf, Jaeglé, *B.* **27**, 3042 Anm. 1). — Nädelchen oder Blättchen. F: 92—93° (Bi.), 95° (Rupe, v. Majewski, *B.* **33**, 3407), 96° (Bes., Ba., J.). Kp_5: 153°; Kp_{756}: 296°; $D^{109,2}$: 1,0992 (Eijkman, Bergema, Henrard, *C.* **1905** I, 817). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heißem Wasser (R., v. M.). $n_\alpha^{109,2}$: 1,53482 (E., Ber., H.).

Methyl-[3-methoxy-phenyl]-keton, m-Acetyl-anisol, 3-Methoxy-acetophenon $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Oxy-acetophenon, CH_3I und KOH in methylalkoh. Lösung (Besthorn, Banzhaf, Jaeglé, *B.* **27**, 3042). Aus Methyl-[3-methoxy-phenyl]-

carbinol durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (KLAGES, *B.* **36**, 3591). Durch Oxydation des 3-Methoxy-1-isopropenyl-benzols (Bd. VI, S. 573) mit wäßr. $KMnO_4$-Lösung in der Kälte (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 597; *Bl.* [4] **3**, 317). — Öl. Kp: 239° bis 241° (BES., BA., J.), 240° (BÉ., T., *Bl.* [4] **3**, 317); Kp_{760}: 252° (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816); Kp_{756}: 238—240° (K.); Kp_{38}: 152° (E., BER., H.); Kp_{15}: 132° (BÉ., T., *C. r.* **141**, 597); Kp_{12}: 121—122° (K.), 128—129° (RUPE, v. MAJEWSKI, *B.* **33**, 3407). Kp_4: 99° (E., BER., H.). D^{19}: 1,0943; n_α^{19}: 1,53665 (E., BER., H.). — Mit Essigester und Natriumäthylat entsteht 3-Methoxy-benzoylaceton (BES., BA., J.).

Methyl-[3-äthoxy-phenyl]-keton, m-Acetyl-phenetol, 3-Äthoxy-acetophenon $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3-Oxy-acetophenon mit C_2H_5I und Kali in Alkohol (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **34**, 1691). — Öl. Kp: 255°.

3-Methoxy-acetophenon-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3){:}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln (aus Essigsäure). F: 181—183° (KLAGES, *B.* **36**, 3591).

3. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[4-oxy-phenyl]-keton, p-Acetyl-phenol, p-Acetophenol, 4-Oxy-acetophenon, p-Oxy-acetophenon*** $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung von Apiin (Syst. No. 4776) oder Apigenin (Syst. No. 2557) mit starkem Alkali (VONGERICHTEN, *A.* **318**, 131; PERKIN, *Soc.* **71**, 810). Beim Kochen von Vitexin (Syst. No. 4865) mit wäßr. oder alkoh. Kalilauge (PER., *Soc.* **73**, 1024). Bei der Hydrolyse von Picein (Syst. No. 4776) (TANRET, *C. r.* **119**, 82; *Bl.* [3] **11**, 946, 948; CHARON, ZAMANOS, *C. r.* **133**, 741). Man diazotiert p-Amino-acetophenon in verd. Salzsäure und zersetzt die Diazoverbindung durch Kochen (KLINGEL, *B.* **18**, 2691). Durch Eintragen von sublimiertem Eisenchlorid in die mit Acetylchlorid versetzte Lösung von Phenol in CS_2 (NENCKI, STOEBER, *B.* **30**, 1769). Aus Acetylchlorid, Phenol und $ZnCl_2$ (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 817). Wurde in sehr kleiner Menge erhalten bei 1-stdg. Kochen von 20 g Phenol mit 30 g Eisessig und 30 g $ZnCl_2$ (MICHAEL, PALMER, *Am.* **7**, 277). — *Darst.* Man leitet HBr in ein warmes Gemisch von p-Acetyl-anisol (s. u.) und Wasser, unterbricht aber die Operation, sobald höchstens die Hälfte des Acetylanisols verseift ist, um eine Verharzung des Reaktionsprodukts zu verhindern (CH., Z., *C. r.* **133**, 742). — Nadeln (aus Äther oder verd. Alkohol). F: 107° (KL.; PER., *Soc.* **71**, 810; E., BER., HEN.), 108° (MI., PA.; N., ST.; CH., Z.), 109° (T.). $D^{109,2}$: 1,1090 (E., BER., HEN.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (KL.), löslich in heißer Salzsäure (MI., PA.). 1 Tl. löst sich in 100 Tln. Wasser bei 22° und in 14 Tln. bei 100° (T.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 42. $n_\alpha^{109,2}$: 1,55773 (E., BER., HEN.). — p-Oxy-acetophenon addiert in trocknem oder gelöstem Zustande 1 Mol. HBr (ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 758). Gibt beim kurzen Kochen der Lösung in NH_3 oder NaOH mit H_2O_2 Hydrochinon (DAKIN, *Am.* **42**, 495). p-Oxy-acetophenon wird in wäßr.-methylalkoholischer Lösung durch Aluminiumamalgam zu $\beta.\gamma$-Dioxy-$\beta.\gamma$-bis-[4-oxy-phenyl]-butan reduziert (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2122). Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung eine schwach violette Färbung (PER., *Soc.* **71**, 810). — $KC_8H_7O_2$ (T.). — $Ba(C_8H_7O_2)_2$ (T.). — $C_8H_8O_2 + HBr$. *B.* Durch Einw. von HBr auf das trockne oder in Chloroform + Äther gelöste p-Oxy-acetophenon (ZI., MÜ.). Kryställchen.

Methyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, p-Acetyl-anisol, 4-Methoxy-acetophenon $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1²-Brom-1¹-oxy-4-methoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 926) durch Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 oder mit 20%iger Salzsäure (MAMELI, *G.* **39** II, 171). Bei der Oxydation von p-Methoxy-hydratropasäure, p-Methoxy-hydratropaaldehyd oder dessen Disulfitverbindung mit CrO_3 (BOUGAULT, *C. r.* **132**, 782; *A. ch.* [7] **25**, 517, 518, 539). Durch Oxydation des 4-Methoxy-1-isopropenyl-benzols (Bd. VI, S. 573) mit $KMnO_4$ in der Kälte (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 597). Beim Erhitzen von p-Methoxy-phenyl-propiolsäure mit Wasser auf 130° (REYCHLER, *Bl.* [3] **17**, 514). Aus Anisol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1202; HOLLEMAN, *R.* **10**, 215). Vorteilhaft fügt man das Acetylchlorid dem Anisol-$AlCl_3$-CS_2-Gemisch hinzu (CHARON, ZAMANOS, *C. r.* **133**, 742; vgl. auch BOU., *Bl.* [3] **17**, 1021). — Tafeln (aus Äther). F: 35° (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 817), 38° (HO.), 38,5° (R.), 38—39° (G., ER., MAISCH). Kp: 258° (G., ER., MAISCH); Kp_{26}: 152—154°; Kp_{760}: 256° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1559). $D^{73,9}$: 1,0493 (EI., BER., HE.). Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (G., ER., MAISCH). $n_\alpha^{73,9}$: 1,52395 (EI., BER., HE.). — Wird durch Erhitzen mit $AlCl_3$ zu 4-Oxy-acetophenon verseift (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3533). Beim Kochen mit Phosphorsäure entsteht Anisol (KL., LI.). Gibt, mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung oxydiert, 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure (BOU.). Salpeterschwefelsäure erzeugt Bis-[4-methoxy-benzoyl]-furoxan (Syst. No. 4642) (G., ER., MAISCH; HO.). Mit Salicylaldehyd in alkoh.-alkal. Lösung entsteht 2-Oxy-4'-methoxy-chalkon (ZWAYER, v. KOSTANECKI, *B.* **41**, 1337). 4-Methoxy-acetophenon gibt mit Oxalsäureäthylester in absol. Äther in Gegenwart von Natriumäthylat $\alpha.\gamma.\delta.\zeta$-Tetraoxo-$\alpha.\zeta$-bis-[4-methoxy-phenyl]-hexan (WIDMAN, VIRGIN, *B.* **42**, 2803; *C.* **1910** I, 1026). — Läßt sich durch Behandlung mit Jodessigester und Magnesium in Benzol, Erhitzen

des gebildeten öligen β-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-buttersäure-äthylesters und Verseifung des Reaktionsprodukts in 4-Methoxy-β-methyl-zimtsäure überführen (SCHROETER, *B.* **41**, 9, 10). Gibt in wäßr.-alkoh. Lösung mit Alloxan beim Einleiten von HCl die [4-Methoxy-phenacyl]-dialursäure $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot(HO)C<\begin{smallmatrix}CO-NH\\CO-NH\end{smallmatrix}>CO$ (KÜHLING, SCHNEIDER, *B.* **42**, 1290). — $C_9H_{10}O_2 + H_3PO_4$. F: 86° (KL., LI.).

Methyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, p-Acetyl-phenetol, 4-Äthoxy-acetophenon $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenetol mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1205). Man bedeckt 100 g $AlCl_3$ mit CS_2 und setzt tropfenweise ein Gemenge von 50 g Phenetol und 50 g Acetylchlorid in solchem Tempo hinzu, daß die Reaktion nicht zu heftig wird (BOESEKEN, *Bl.* [3] **19**, 350; *R.* **16**, 314). — Sechsseitige Tafeln (aus Äther). F: 36—37° (HOLLEMAN, *R.* **10**, 219), 39° (B.). — Gibt in wäßr.-alkoh. Lösung mit Alloxan und HCl [4-Äthoxy-phenacyl]-dialursäure (KÜHLING, *B.* **38**, 3006). — $C_{10}H_{12}O_2 + H_3PO_4$. Krystalle. F: 81° (KLAGES, LICKROTH, *B.* **32**, 1559).

Methyl-[4-phenoxy-phenyl]-keton, 4-Phenoxy-acetophenon $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Diphenyläther und $1^1/_2$ Mol.-Gew. Acetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $1^1/_2$ Mol.-Gew. $AlCl_3$ (KIPPER, *B.* **38**, 2491). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 45° (korr.); Kp: 318—325°. Leicht löslich in kaltem Benzol, Alkohol, Äther, heißem Ligroin. In konz. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löslich.

Glykosid des 4-Oxy-acetophenons, Picein $C_{14}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{11}O_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3 + H_2O$ s. Syst. No. 4776.

Methyl-[4-acetoxy-phenyl]-keton, 4-Acetoxy-acetophenon $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt 3 Mol.-Gew. Phenylacetat mit 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$ unter Abkühlen, evakuiert den Apparat und fügt tropfenweise 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid hinzu (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 140). — Krystalle. F: 54°. Kp_{22}: 160°.

Methyl-[4-chloracetoxy-phenyl]-keton, 4-Chloracetoxy-acetophenon $C_{10}H_9O_3Cl = CH_2Cl\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Essigsäurephenylester und Chloracetylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2117). — Nadeln (aus Benzol). F: 73—74°. — Gibt mit NH_3 4-Oxy-acetophenon und Iminodiessigsäure-diamid (Bd. IV, S. 367).

Methyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxim, 4-Oxy-acetophenon-oxim $C_8H_9O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-acetophenon und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung beim Kochen (CHARON, ZAMANOS, *C. r.* **133**, 743). — Nadeln (aus Benzol). F: 143° (CH., Z.), 144—145° (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2123). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in methylalkoholisch-essigsaurer Lösung α-[4-Oxy-phenyl]-äthylamin (T., C., H.).

4-Oxy-acetophenon-semicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Oxy-acetophenon, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat beim Kochen in wäßriger Lösung (CHARON, ZAMANOS, *C. r.* **133**, 743). — Nadeln (aus Wasser). F: 197—198° (PERKIN, *Soc.* **71**, 810), 199° (CH., Z.).

Methyl-[4-methoxy-phenyl]-ketazin, symm. Dimethyl-bis-[4-methoxy-phenyl]-azimethylen $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N-]_2$. Bildung einer flüssig-krystallinischen Phase: VORLÄNDER, *Ph. Ch.* **57**, 360.

4-Methoxy-acetophenon-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Methoxy-acetophenon mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung am Rückflußkühler (MAMELI, *G.* **39** II, 171). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181—182°.

Methyl-[3-chlor-4-oxy-phenyl]-keton, 3-Chlor-4-oxy-acetophenon $C_8H_7O_2Cl = HO\cdot C_6H_3Cl\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Chlor-phenol und Acetylchlorid in Gegenwart von sublimiertem $FeCl_3$ (NENCKI, STOEBER, *B.* **30**, 1771). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96°. Gibt mit $FeCl_3$ in wäßr. Lösung keine Färbung.

Chlormethyl-[4-oxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-4-oxy-acetophenon $C_8H_7O_2Cl = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 10 g Anisol mit 12 g Chloracetylchlorid und 30 g $AlCl_3$ auf dem Wasserbade (KUNCKELL, JOHANNSSEN, *B.* **31**, 170). Aus Anisol und Chloracetylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2117). Aus Phenol und Chloracetylchlorid in Nitrobenzol in geringer Ausbeute (T., C., H.). — Gelbe Blättchen (aus Methylalkohol). F: 148°. Rötliche Blättchen (aus Alkohol + Wasser). F: 148° (K., J.; T., C., H.). Leicht löslich in Alkohol (K., J.). — $C_8H_7O_2Cl + NH_3$. *B.* Aus der alkoh. Lösung der Komponenten (T., C., H.). Rot, krystallinisch. Leicht zersetzlich.

Chlormethyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-4-methoxy-acetophenon $C_9H_9O_2Cl = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 15 g Anisol, 22,5 g Chloracetylchlorid und

22,5 g $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, JOHANNSSEN, *B.* **30**, 1715). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102°. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Anissäure.

Chlormethyl-[4-β-(brom-äthoxy)-phenyl]-keton, ω-Chlor-4-[β-brom-äthoxy]-acetophenon $C_{10}H_{10}O_2ClBr = CH_2Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Zufügen von $AlCl_3$ zur Lösung von [β-Brom-äthyl]-phenyl-äther und Chloracetylchlorid in CS_2 (K., J., *B.* **31**, 171). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 104°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Aceton.

Äthylenglykol-bis-[4-chloracetyl-phenyläther] $C_{18}H_{16}O_4Cl_2 = [-CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl]_2$. *B.* Aus Äthylenglykol-diphenyläther und Chloracetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (K., J., *B.* **31**, 171). — Flocken (aus Alkohol). F: 160—165°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol.

Chlormethyl-[4-acetoxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-4-acetoxy-acetophenon $C_{10}H_9O_3Cl = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-4-oxy-acetophenon und Essigsäureanhydrid (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* **95**, 2119). — Prismen (aus Alkohol). F: 89—90°. — Liefert beim Erhitzen mit Phthalimidkalium N-[4-Acetoxy-phenacyl]-phthalimid (Syst. No. 3211).

Chlormethyl-[4-chloracetoxy-phenyl]-keton, ω-Chlor-4-chloracetoxy-acetophenon $C_{10}H_8O_3Cl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 50 g Phenol, 120 g Chloracetylchlorid und 100 g $AlCl_3$ in CS_2-Lösung (KUNCKELL, JOHANNSSEN, *B.* **30**, 1715). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in $CHCl_3$. — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ p-Oxy-benzoesäure.

4-Chloracetyl-phenoxyessigsäure $C_{10}H_9O_4Cl = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Phenoxyessigsäure und Chloracetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, *B.* **38**, 2609). — Blättchen (aus Wasser). F: 146—147°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, schwerer in Wasser. — $Cu(C_{10}H_8O_4Cl)_2$. Weißblaue Flocken (aus Wasser).

Dichlormethyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, ω.ω-Dichlor-4-methoxy-acetophenon $C_9H_8O_2Cl_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHCl_2$. *B.* Aus Anisol und Dichloracetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (K., JOHANNSSEN, *B.* **31**, 171). — Nadeln (aus Alkohol). F: 75—76°.

Dichlormethyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, ω.ω-Dichlor-4-äthoxy-acetophenon $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHCl_2$. Rötliche Blättchen. F: 73°; leicht löslich in Alkohol (K., J., *B.* **31**, 172).

Brommethyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, ω-Brom-4-methoxy-acetophenon $C_9H_9O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von 5 g $AlCl_3$ auf eine Lösung von 5 g Anisol und 10 g Bromacetylbromid in ca. 45 g CS_2 (KUNCKELL, SCHEVEN, *B.* **31**, 173). — Nadeln (aus Alkohol). F: 73°.

Brommethyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, ω-Brom-4-äthoxy-acetophenon $C_{10}H_{11}O_2Br = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 59—60°; leicht löslich in $CHCl_3$, schwerer in Alkohol (K., SCH., *B.* **31**, 173).

x.x-Dibrom-4-oxy-acetophenon $C_8H_6O_2Br_2$. *B.* Beim Zusatz von Bromwasser zur wäßr. Lösung von 4-Oxy-acetophenon (NENCKI, STOEBER, *B.* **30**, 1770). — Nadeln.

Methyl-[3-nitro-4-oxy-phenyl]-keton, 3-Nitro-4-oxy-acetophenon $C_8H_7O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 3-Nitro-4-methoxy-acetophenon bei 2-stdg. gelindem Kochen von 21 g o-Nitro-anisol und 12 g Acetylchlorid in 50 g CS_2 mit 18 g $AlCl_3$; man destilliert den CS_2 ab und behandelt den mit Wasser versetzten und angesäuerten Rückstand mit Äther; beim Schütteln der äther. Lösung mit Natronlauge bleibt 3-Nitro-4-methoxy-acetophenon im Äther gelöst (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3523). — Hellgelbe Nädelchen (aus Ligroin). F: 130,5°.

Methyl-[3-nitro-4-methoxy-phenyl]-keton, 3-Nitro-4-methoxy-acetophenon $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. o. beim 3-Nitro-4-oxy-acetophenon. — Nadeln (aus Alkohol). F: 99,5°; verd. Salpetersäure oxydiert zu 3-Nitro-anissäure (ST., G., *B.* **25**, 3524).

Nitromethyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim, ω-Nitro-4-methoxy-acetophenon-oxim $C_9H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen des p-Methoxy-styrol-pseudonitrosits (Bd. VI, S. 561) mit Alkohol (WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 69). — Farblose Nadeln (aus Benzol-Gasolin). F: 112°. Zersetzt sich bei 135°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Unverändert löslich in Alkali.

Methyl-[x.x.x-trinitro-4-oxy-phenyl]-keton, x.x.x-Trinitro-4-oxy-acetophenon $C_8H_5O_8N_3 = HO \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 4-Oxy-acetophenon mit Salpetersäure (D: 1,3) zum Kochen (NENCKI, STOEBER, *B.* **30**, 1770). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in heißem Wasser.

Methyl-[4-äthylthio-phenyl]-keton, Äthyl-[4-acetyl-phenyl]-sulfid $C_{10}H_{12}OS = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 1 Tl. $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 1 Tl. Äthyl-phenyl-sulfid, 1 Tl. Acetylchlorid und 2 Tln. CS_2 (AUWERS, BEGER, *B.* **27**, 1738). — Atlasglänzende Blättchen (aus Ligroin). F: 43,5°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

Oxim $C_{10}H_{13}ONS = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-äthylthio-phenyl]-keton und Hydroxylamin in stark alkal. Lösung (AUWERS, BEGER, *B.* **27**, 1739). — Nadeln (aus Ligroin). F: 91°. Leicht löslich in verd. wäßr. Alkalien.

4. ***1²-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Oxymethyl-phenyl-keton, ω-Oxy-acetophenon, Benzoylcarbinol, Phenacylalkohol*** $C_8H_8O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. Besitzt nach KLING (*A. ch.* [8] **5**, 557) in wäßr. Lösung die tautomere Form $C_6H_5\cdot C(OH){-}CH_2$ (mit O-Brücke). — *B.* Bei der Oxydation von Phenylglykol mit Salpetersäure (D: 1,36) (HUNAEUS, ZINCKE, *B.* **10**, 1487; Z., *A.* **216**, 305, 307). Aus Acetophenon und H_2O_2 in schwefelsaurer Lösung (PASTUREAU, *Bl.* [4] **5**, 228). Man erhitzt ω-Chlor-acetophenon mit Soda oder mit Bleihydroxyd (GRAEBE, *B.* **4**, 35). Das Acetat des ω-Oxy-acetophenons wurde erhalten aus ω-Chlor-acetophenon und alkoh. Kaliumacetat (G.), aus ω-Brom-acetophenon mit alkoh. Kaliumacetat (HUNNIUS, *B.* **10**, 2010), mit Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat (EVANS, *Am.* **35**, 119), mit Silberacetat in absol. Äther (NEF, *A.* **335**, 268), ferner bei der Einw. von Kaliumacetat auf ω-Jod-acetophenon (COLLET, *C. r.* **128**, 313); die Verseifung zu ω-Oxy-acetophenon erfolgt durch alkoh. Kalilauge (G.), durch Erhitzen mit Sodalösung (HUNNIUS; PLÖCHL, BLÜMLEIN, *B.* **16**, 1292), durch Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ (O. FISCHER, BUSCH, *B.* **24**, 2680; STOERMER, *B.* **39**, 2294) oder besser durch 12-stdg. Kochen mit Wasser (EWANS). Benzoylcarbinol entsteht auch durch Erhitzen von ω-Brom-acetophenon mit Kaliumformiat und Methylalkohol im geschlossenen Rohr (KLING, *A. ch.* [8] **5**, 557). Beim allmählichen Eintragen von 20 g $AlCl_3$ in eine Lösung von 15 g Acetylglykolsäurechlorid in 50 g CS_2 und 100 g Benzol, neben Acetophenon (ANSCHÜTZ, FÖRSTER, *A.* **368**, 90). — Prismen aus Ligroin, sechsseitige Tafeln aus Alkohol oder Äther (HUNAEUS, Z.). Krystallisiert aus heißem Wasser oder verd. Alkohol in wasserhaltigen Blättchen (HUNAEUS, Z.; Z.). Schmilzt wasserfrei bei 85,5—86° (HUNAEUS, Z.), 86—87° (PL., BL.), wasserhaltig bei 73—74° (HUNAEUS, Z.; Z.). Kp_{11}: 118—120° (EWANS). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$ (Z.), weniger leicht in Ligroin oder heißem Wasser (HUNAEUS, Z.). — Beim Erhitzen von Benzoylcarbinol für sich oder mit verd. Natronlauge wird Benzaldehyd gebildet (HUNAEUS, Z.; Z.). Benzoylcarbinol reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung; dabei wird ebenfalls Benzaldehyd gebildet (HUNAEUS, Z.; Z.). Benzoylcarbinol liefert beim Behandeln mit wäßr. Kupferacetat in der Kälte Benzoylformaldehyd (NEF, *A.* **335**, 271; EWANS), mit Kupfersulfat in Gegenwart von Natronlauge Mandelsäure, Benzoylameisensäure und Benzoesäure (HUNAEUS, Z.; BREUER, Z., *B.* **13**, 636; Z.; EWANS). Über Einw. von Kupfersalzen auf Benzoylcarbinol unter anderen Bedingungen sowie über Oxydation mit Kaliumpermanganat, Kaliumferricyanid, Silberoxyd und Quecksilberoxyd vgl. EWANS. Benzoylcarbinol wird durch Aluminiumamalgam zu einem Gemisch von Methyl-phenyl-carbinol und Phenylglykol reduziert (KLING). Gibt mit Hydroxylamin ω-Oxy-acetophenon-oxim (MEYER, NÄGELI, *B.* **16**, 1624). Verbindet sich mit Alkalidisulfiten (HUNAEUS, Z.; Z.). Mit HCl-haltigem Methylalkohol entsteht [Bis-benzoylcarbinol]-dimethyläther $\frac{C_6H_5}{CH_3\cdot O}{>}C{<}\frac{CH_2\cdot O}{O\cdot CH_2}{>}C{<}\frac{O\cdot CH_3}{C_6H_5}$ (Syst. No. 2721) (E. FISCHER, *B.* **28**, 1161). Gibt mit Essigsäureanhydrid ω-Acetoxy-acetophenon (NEF). Verbindet sich mit Blausäure zu $C_6H_5\cdot C(OH)(CN)\cdot CH_2\cdot OH$ (Syst. No. 1107) (PL., BL.). Benzoylcarbinol liefert bei der Reaktion mit Methylmagnesiumjodid α-Methyl-α-phenyl-äthylenglykol (TIFFENEAU, *C. r.* **137**, 1261; *A. ch.* [8] **10**, 342) und die Verbindung $\frac{C_6H_5}{CH_3}{>}C{<}\frac{CH_2\cdot O}{O\cdot CH_2}{>}C{<}\frac{CH_3}{C_6H_5}$ (STOERMER, *B.* **39**, 2298). Reagiert analog mit Äthylmagnesiumjodid (ST.). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid α.α-Diphenyl-äthylenglykol (ST.).

[Bis-benzoylcarbinol]-dimethyläther $C_{18}H_{20}O_4 = \frac{C_6H_5}{CH_3\cdot O}{>}C{<}\frac{CH_2\cdot O}{O\cdot CH_2}{>}C{<}\frac{O\cdot CH_3}{C_6H_5}$ s. Syst. No. 2721.

[Bis-benzoylcarbinol]-diäthyläther $C_{20}H_{24}O_4 = \frac{C_6H_5}{C_2H_5\cdot O}{>}C{<}\frac{CH_2\cdot O}{O\cdot CH_2}{>}C{<}\frac{O\cdot C_2H_5}{C_6H_5}$ s. Syst. No. 2721.

Äthoxymethyl-phenyl-keton, ω-Äthoxy-acetophenon, Äthyl-phenacyl-äther $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyacetonitril und Phenylmagnesiumbromid beim Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Schwefelsäure (BÉHAL, SOMMELET, *C. r.* **138**, 91; S., *A. ch.* [8] **9**, 521; *Bl.* [4] **1**, 389). — Schwach gefärbte Flüssigkeit. Kp_{21}: 134—136°.

Phenoxymethyl-phenyl-keton, ω-Phenoxy-acetophenon, Phenyl-phenacyl-äther $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyessigsäurechlorid und Benzol in Gegenwart von $AlCl_3$ (VANDEVELDE, *Bull. Acad. Roy. Belgique* **1899**, 205; *C.* **1899 II**, 91), neben **3**-Oxo-cumaran (STOERMER, ATENSTÄDT, *B.* **35**, 3563). Aus ω-Chlor-acetophenon und trocknem Natriumphenolat (V.). Durch Kochen von ω-Brom-acetophenon mit einer alkal. Phenollösung (MÖHLAU, *B.* **15**, 2498). — Prismen (aus Alkohol). F: 72° (M.; ST., A.). Destilliert unter geringer Zersetzung (M.). Kp: 255—257° (V.). Mit Wasserdampf flüchtig (M.). Etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol (M.). — Liefert beim Schmelzen mit Kali Benzoesäure (M.). Wird von konz. Schwefelsäure in eine Sulfonsäure $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot SO_3H$ (Syst. No. 1551) übergeführt (ST., A.). Läßt sich nicht mit Aldehyden kondensieren (ST., A.). Gibt mit Phenylmagnesiumbromid α-Oxy-β--phenoxy-α.α-diphenyl-äthan (ST., *B.* **39**, 2294).

Verbindung $C_{16}H_{12}O_2$. *B.* Durch Erwärmen von ω-Phenoxy-acetophenon mit Natrium in Xylol (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **35**, 1680). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure eine aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 118° krystallisierende Verbindung.

[2-Nitro-phenoxymethyl]-phenyl-keton, ω-[2-Nitro-phenoxy]-acetophenon, [2-Nitro-phenyl]-phenacyl-äther $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von o-Nitro-phenol-kalium mit ω-Brom-acetophenon auf 68° (LELLMANN, DONNER, *B.* **23**, 172). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, weniger in Alkohol und Äther. — Salzsaures $SnCl_2$ erzeugt 3-Phenyl-benzoparoxazin (s. nebenstehende Formel). $C_6H_4<^{O\cdot CH_2}_{N:C\cdot C_6H_5}$

[4-Nitro-phenoxymethyl]-phenyl-keton, ω-[4-Nitro-phenoxy]-acetophenon, [4-Nitro-phenyl]-phenacyl-äther $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und p-Nitro-phenol-natrium in wäßr. Lösung beim Erhitzen am Rückflußkühler (MÖHLAU, *B.* **15**, 2499). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 144°. Nicht destillierbar. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Schmelzen mit Kali p-Nitro-phenol und Benzoesäure.

[m-Kresoxymethyl]-phenyl-keton, ω-m-Kresoxy-acetophenon, m-Tolyl-phenacyl-äther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresol-kalium und ω-Brom-acetophenon in Alkohol auf dem Wasserbade (KUNCKELL, *B.* **30**, 577). — Nadeln (aus Alkohol). F: 84°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[p-Kresoxymethyl]-phenyl-keton, ω-p-Kresoxy-acetophenon, p-Tolyl-phenacyl-äther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Nädelchen (aus Alkohol). F: 68°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (K., *B.* **30**, 577).

[β-Naphthoxymethyl]-phenyl-keton, ω-[β-Naphthoxy]-acetophenon, β-Naphthyl-phenacyl-äther $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Man trägt unter gelindem Erwärmen gepulvertes β-Naphthol-natrium in die Lösung von ω-Brom-acetophenon in absol. Alkohol (FRITZ, *B.* **28**, 3031). — Nadeln (aus Äther). F: 104—106°. Löslich in ca. 5 Tln. heißem Alkohol und in ca. 15 Tln. warmem Äther.

[2-Oxy-phenoxymethyl]-phenyl-keton, ω-[2-Oxy-phenoxy]-acetophenon, Brenzcatechinmonophenacyläther $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Brenzcatechin-natrium und ω-Brom-acetophenon in absol. Alkohol (LAZENNEC, *Bl.* [4] **5**, 502, 509). — Nadeln (aus Benzol). F: 111°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, weniger in Benzol, anscheinend unlöslich in Ligroin und Wasser, schwer in Alkalien. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. — Geht durch rasche Destillation im Vakuum in die Verbindung der nebenstehenden Formel über. Wird in Eisessiglösung durch kalte Salpetersäure (D: 1,42) in ω-[3.5-Dinitro-2-oxy-phenoxy]-acetophenon verwandelt.

(Formel: Benzolring mit O·CH und O·C·C_6H_5, CH=C)

[2-Methoxy-phenoxymethyl]-phenyl-keton, ω-[2-Methoxy-phenoxy]-acetophenon, Brenzcatechin-methyläther-phenacyläther $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man stellt aus ω-[2-Oxy-phenoxy]-acetophenon mittels Natriummethylat in absol. Methylalkohol das Natriumderivat her und behandelt dasselbe mit Methyljodid (L., *Bl.* [4] **5**, 505). — Nadeln (aus Äther). F: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, viel weniger löslich in Äther, anscheinend unlöslich in Ligroin.

[2-Äthoxy-phenoxymethyl]-phenyl-keton, ω-[2-Äthoxy-phenoxy]-acetophenon, Brenzcatechin-äthyläther-phenacyläther $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (L., *Bl.* [4] **5**, 505). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 81°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform, anscheinend unlöslich in Ligroin.

[3.5-Dinitro-2-oxy-phenoxymethyl]-phenyl-keton, ω-[3.5-Dinitro-2-oxy-phenoxy]-acetophenon, 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-phenacyläther $C_{14}H_{10}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 10 g ω-[2-Oxy-phenoxy]-acetophenon, gelöst in 60 g Eisessig, in 150 g stark abgekühlter Salpetersäure (D: 1,42) (L., *Bl.* [4] **5**, 506). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, ziemlich leicht in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Ligroin und Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Benzoesäure, bei der Einw. von siedender Bromwasserstoffsäure 3.5-Dinitro-brenzcatechin.

[Isoeugenoxymethyl]-phenyl-keton, ω-Isoeugenoxy-acetophenon, Isoeugenolphenacyläther $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von alkoh. Kali in die alkoh. Lösung von Isoeugenol und ω-Brom-acetophenon auf dem Wasserbade (EINHORN, v. HOFE, *B.* **27**, 2462). Nadeln (aus Methylalkohol). F: 83°. — Polymerisiert sich beim Kochen mit konz. Salzsäure.

Bis-[ω-isoeugenoxy-acetophenon], Bis-[isoeugenolphenacyläther] $(C_{18}H_{18}O_3)_2$. *B.* Bei kurzem Kochen von ω-Isoeugenoxy-acetophenon, gelöst in Alkohol, mit konz. Salzsäure (EINHORN, v. HOFE, *B.* **27**, 2463). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 119—120°.

[Eugenoxymethyl]-phenyl-keton, ω-Eugenoxy-acetophenon, Eugenolphenacyläther $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Eintragen von alkoh. Kali in eine erwärmte alkoh. Lösung von Eugenol und ω-Brom-acetophenon (EINHORN, v. HOFE, *B.* **27**, 2461). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 47,5°. — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kali in Eugenol und Benzoesäure.

Acetoxymethyl-phenyl-keton, ω-Acetoxy-acetophenon, Essigsäurephenacylester $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylcarbinol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (HUNAEUS, ZINCKE, *B.* **10**, 1488; Z., *A.* **216**, 308; NEF, *A.* **335**, 268). Aus ω-Chlor-acetophenon und Kaliumacetat in alkoh. Lösung (GRAEBE, *B.* **4**, 35). Aus ω-Brom-acetophenon und alkoh. Kaliumacetat (HUNNIUS, *B.* **10**, 2010). Aus ω-Brom-acetophenon, Eisessig und geschmolzenem Natriumacetat (EWANS, *Am.* **35**, 119). Aus ω-Brom-acetophenon und Silberacetat in absol. Äther (NEF). Durch Einw. von Kaliumacetat auf ω-Jod-acetophenon (COLLET, *C. r.* **128**, 313). — Tafeln (aus Äther oder Ligroin). Rhombisch (HAUSHOFER, *Z. Kr.* **8**, 389; *J.* **1883**, 871). F: 40° (HUNNIUS), 44° (G.), 48—49° (COLLET), 49° (NEF), 49—49,5° (Z.). Kp: 270° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, weniger leicht in Benzol und Ligroin (Z.), unlöslich in Wasser (G.). — Liefert bei der Reaktion mit Methylmagnesiumjodid α-Methyl-α-phenyl-äthylenglykol (TIFFENEAU, *C. r.* **137**, 1261).

Oxymethyl-phenyl-ketoxim, ω-Oxy-acetophenon-oxim $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Benzoylcarbinol mit einer alkal. Hydroxylaminlösung (V. MEYER, NÄGELI, *B.* **16**, 1623). — Blättchen (aus Benzol). Schmilzt gegen 70° (V. M., N.). Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und in heißem Benzol (V. M., N.). — Beim Erwärmen mit Säuren wird Hydroxylamin abgespalten (V. M., N.). Liefert mit N_2O_4 in wasserfreiem Äther Phenyldinitromethan (PONZIO, *G.* **39** I, 326).

Äthoxymethyl-phenyl-ketoxim, ω-Äthoxy-acetophenon-oxim $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus ω-Äthoxy-acetophenon in alkoh. Lösung und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 522; *Bl.* [4] **1**, 390). — Prismen (aus Petroläther). F: 55°.

Phenoxymethyl-phenyl-ketoxim, ω-Phenoxy-acetophenon-oxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Phenoxy-acetophenon und Hydroxylamin in alkoh. Lösung (FRITZ, *B.* **28**, 3030). — Säulen (aus Benzol). F: 113—114° (F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und in verd. Alkalien (F.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam α-Phenyl-äthylamin und Phenol (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 1126).

[β-Naphthoxymethyl]-phenyl-ketoxim, ω-[β-Naphthoxy]-acetophenon-oxim $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus ω-[β-Naphthoxy]-acetophenon und Hydroxylamin in alkoh. Lösung beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 60° (FRITZ, *B.* **28**, 3032). — Säulen (aus warmem Benzol durch Petroläther). F: 144—145°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

[2-Oxy-phenoxymethyl]-phenyl-ketoxim, ω-[2-Oxy-phenoxy]-acetophenon-oxim $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus ω-[2-Oxy-phenoxy]-acetophenon und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (LAZENNEC, *Bl.* [4] **5**, 503). — Nadeln (aus wäßr. Methylalkohol). F: 109°. Ziemlich löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, weniger in Benzol, unlöslich in Ligroin.

[Isoeugenoxymethyl]-phenyl-ketoxim, ω-Isoeugenoxy-acetophenon-oxim $C_{18}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH{:}CH \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-Isoeugenoxy-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (EINHORN, v. HOFE, *B.* **27**, 2462). — Nadeln (aus Alkohol). F: 11—142°.

[Eugenoxymethyl]-phenyl-ketoxim, ω-Eugenoxy-acetophenon-oxim $C_{18}H_{19}O_3N$ = $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH:CH_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung. — Filzartig verflochtene Kryställchen (aus Ligroin). F: 81—82° (EINHORN, v. HOFE, *B.* **27**, 2462).

Oxymethyl-phenyl-keton-semicarbazon, ω-Oxy-acetophenon-semicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$. F: 144—145° (KLING, *A. ch.* [8] **5**, 558).

Äthoxymethyl-phenyl-keton-semicarbazon, ω-Äthoxy-acetophenon-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. Krystalle (aus siedendem Benzol). F: 128° (SOMMELET, *A. ch.* [8] **9**, 523; *Bl.* [4] **1**, 390).

[2-Oxy-phenoxymethyl]-phenyl-keton-hydrazon, ω-[2-Oxy-phenoxy]-acetophenon-hydrazon $C_{14}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus ω-[2-Oxy-phenoxy]-acetophenon und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung in der Kälte (LAZENNEC, *Bl.* [4] **5**, 503). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol-Petroläther). F: 91°. Schwer löslich in der Kälte, leichter in der Hitze in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, Benzol, sehr wenig in Ligroin und Wasser.

[2-Oxy-phenoxymethyl]-phenyl-keton-semicarbazon, ω-[2-Oxy-phenoxy]-acetophenon-semicarbazon $C_{15}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus ω-[2-Oxy-phenoxy]-acetophenon und salzsaurem Semicarbazid in wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (L., *Bl.* [4] **5**, 504). — Stäbchen (aus Methylalkohol). F: 145,5°. Ziemlich schwer löslich in der Kälte, leichter in der Hitze in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, ziemlich schwer in Benzol und Ligroin.

Oxymethyl-[3-nitro-phenyl]-keton, 3-Nitro-ω-oxy-acetophenon, 3-Nitro-benzoylcarbinol, m-Nitro-phenacylalkohol $C_8H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Man kocht 25 g des Acetats (s. u.) 4 Stdn. mit 500 ccm Wasser, das 1 ccm verd. Schwefelsäure (1:1) enthält, filtriert die wäßr. Lösung und läßt erkalten (EVANS, BROOKS, *Am. Soc.* **30**, 407). — Hellgelbe Krystallmasse. F: 92,5—93°. — Die wäßr. Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung. Bei der Einw. von frisch gefälltem HgO, von frisch gefälltem Ag_2O und von $KMnO_4$ allein oder bei Gegenwart kaustischer Alkalien entstehen ausschließlich m-Nitro-benzoesäure und CO_2. Bei Einw. von $Cu(OH)_2$ und kaustischen Alkalien wird nur m-Nitro-mandelsäure gebildet. Bei Einw. von Kaliumferricyanid und Alkali entsteht sowohl m-Nitro-benzoesäure als auch m-Nitro-mandelsäure.

Acetat $C_{10}H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 15 g ω-Brom-3-nitro-acetophenon in 60 ccm Eisessig mit 7,56 g gepulvertem getrocknetem Natriumacetat, erhitzt im Ölbade allmählich auf 105° und erhält diese Temperatur 2 Stdn. lang; dann steigert man die Temperatur 1 Stde. auf 115°, gießt das Reaktionsgemisch in das 6-fache Volumen Wasser und extrahiert das Acetat mit Äther (EVANS, BROOKS, *Am. Soc.* **30**, 407). — Krystalle aus Äther + Ligroin. F: 51°. — Wird beim Kochen mit Wasser und etwas H_2SO_4 in 3-Nitro-benzoylcarbinol übergeführt.

Oxymethyl-[4-nitro-phenyl]-keton, 4-Nitro-ω-oxy-acetophenon, 4-Nitro-benzoylcarbinol, p-Nitro-phenacylalkohol $C_8H_7O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von ω-Brom-4-nitro-acetophenon mit Natriumacetat und Eisessig, Verdünnen mit Wasser und Weiterkochen (ENGLER, ZIELKE, *B.* **22**, 204). — F: 121°. Leicht löslich in heißen Alkalien.

Methyl-äthyl-phenacyl-sulfoniumhydroxyd, Methyl-äthyl-phenacyl-sulfinhydroxyd $C_{11}H_{16}O_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$.

a) Rechtsdrehende Form. *B.* Durch Spaltung der inakt. Form mittels d-Bromcamphersulfonsäure; das d-bromcamphersulfonsaure Salz der linksdrehenden Form ist in Alkohol weniger löslich (SMILES, *Soc.* **77**, 1176). — Die Salze der aktiven Formen werden durch Umsetzung mit einer wäßr. Lösung von Mercurichlorid + Kaliumchlorid unter Bildung des Quecksilberdoppelsalzes der inaktiven Form racemisiert (POPE, NEVILLE, *Soc.* **81**, 1559). — Pikrat $C_{17}H_{17}O_8N_3S = C_{11}H_{15}OS\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 123—124° (S.). $[\alpha]_D$: +8,1° (0,1963 g in 10 ccm Aceton) (S.), +9,6° (in Aceton; 0,3912 g in 25 ccm Lösung), +8,0° (in Alkohol; 0,4411 g in 25 ccm Lösung) (P., N.). — d-Bromcamphersulfonat s. Syst. No. 1572.

b) Linksdrehende Form. Bildung und Umwandlung s. bei der rechtsdrehenden Form. — Pikrat $C_{17}H_{17}O_8N_3S = C_{11}H_{15}OS\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 125° (S., *Soc.* **77**, 1177). $[\alpha]_D$: —9,2° (0,5168 g in 25 ccm Aceton) (S.), —10,0° (in Aceton; 0,4775 g in 25 ccm Lösung), —8,5° (in Alkohol; 0,4621 g in 25 ccm Lösung) (P., N., *Soc.* **81**, 1558). — d-Bromcamphersulfonat s. Syst. No. 1572. — $2C_{11}H_{15}OS\cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Platten (aus verd. Aceton). F: 184°; sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; $[\alpha]_D$: —7,7° (50 ccm der Lösung in konz. Salzsäure enthalten 0,2112 g) (P., N.).

c) Inaktive Form. *B.* Das Bromid entsteht aus 19 g ω-Brom-acetophenon und 9 g Methyläthylsulfid bei gewöhnlicher Temperatur (S., *Soc.* **77**, 1176). — Die inaktive Form läßt sich mittels d-Bromcamphersulfonsäure in die aktiven Komponenten spalten (S.). — Bromid $C_{11}H_{15}OS \cdot Br$. Farblose, glasartige Masse. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (S.). — Pikrat $C_{11}H_{15}OS \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Aceton-Alkohol). F: 118—119°; sehr leicht löslich in Aceton, unlöslich in Wasser (S.). — $C_{11}H_{15}OS \cdot Cl + HgCl_2$. Weiße Platten (aus Alkohol). F: 119°; unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Aceton (P., N., *Soc.* **81**, 1559). — $C_{11}H_{15}OS \cdot I + HgI_2$. Farblose Platten (aus verd. Alkohol). F: 128°; unlöslich in Benzol und Wasser (P., N.). — $2\,C_{11}H_{15}OS \cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 173—174° (S.).

Phenylthiomethyl-phenyl-keton, ω-Phenylthio-acetophenon, Phenyl-phenacylsulfid $C_{14}H_{12}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von ω-Brom-acetophenon auf gekühltes Thiophenolnatrium (DELISLE, *B.* **22**, 309). — Nadeln oder Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 52—53°. Äußerst löslich in Äther und Aceton.

Diphenacylsulfid $C_{16}H_{14}O_2S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2S$. *B.* Man versetzt eine mit H_2S gesättigte Lösung von 12 Tln. Natrium in 400 Tln. Alkohol unter Kühlung mit 100 Tln. ω-Brom-acetophenon, gelöst in 400 Tln. absol. Alkohol (TAFEL, MAURITZ, *B.* **23**, 3474). — Prismen (aus Alkohol). F: 77°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, in Äther, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol.

Monothiokohlensäure-S-phenacylester-amid, Monothiocarbamidsäure-S-phenacylester $C_9H_9O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Durch Vermischen einer alkoh. Lösung von ω-Brom-acetophenon mit einer wäßr. Lösung von Ammoniumthiocarbamat (MARCHESINI, *G.* **22** I, 352). — Weißes Pulver. F: 120° (M.). Löslich in Alkohol; geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt sowie beim Eindampfen der alkoh. Lösung in 2-Oxy-4-phenyl-thiazol über (M.). Verd. Salpetersäure erzeugt die Verbindung $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - O \\ \| \\ HC - S \end{matrix} \!\!>\! CO$ (Syst. No. 2743) (SCHATZMANN, *A.* **261**, 19).

Thiocyansäure-phenacylester, Phenacylrhodanid $C_9H_7ONS = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Beim Kochen von ω-Chlor-acetophenon (DYCKERHOFF, *B.* **10**, 120) oder besser von ω-Brom-acetophenon (ARAPIDES, *A.* **249**, 10) mit Rhodankalium oder besser Rhodanbarium (A.) und Alkohol. — Lange Nadeln. F: 74°; sublimiert in stark glänzenden Nadeln; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther (A.). — Wird von verd. Salpetersäure zu CO_2, H_2SO_4 und Benzoesäure oxydiert (D.). Geht beim Kochen mit Salzsäure in 2-Oxy-4-phenyl-thiazol über (A.; vgl. MARCHESINI, *G.* **22** I, 352).

Dioxim des Diphenacylsulfids $C_{16}H_{16}O_2N_2S = [C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2]_2S$. *B.* Aus Diphenacylsulfid in Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von NaOH (TAFEL, MAURITZ, *B.* **23**, 3475). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 151°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Wasser, Ligroin und Benzol.

Diphenacylselenid $C_{16}H_{14}O_2Se = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2Se$. *B.* Eine siedende Lösung von 5 g Diphenacylseleniddichlorid (s. u.) in ca. 400 ccm reinem CS_2 wird mit überschüssigem Zinkstaub am Rückflußkühler erhitzt (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 282). Durch Reduktion des Diphenacylseleniddichlorids mit alkoh. Selencyankalium in geringem Überschuß (KU., KÖNING, *A.* **314**, 282). — Gelbliche Nadeln. F: 73°; leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol (KU., Z.). Beständig (KU., Z.).

Diphenacylseleniddichlorid $C_{16}H_{14}O_2Cl_2Se = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Aus Acetophenon und $SeCl_4$ in äther. Lösung (MICHAELIS, KUNCKELL, *B.* **30**, 2826; K., ZIMMERMANN, *A.* **314**, 284). — Weiße Nadeln. F: 122°; schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (M., K.). — Liefert bei gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln mit Wasser und Äther Diphenacyldiselenid (S. 95) neben ω-Chlor-acetophenon und Benzoesäure, beim Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 180° Selen, Acetophenon, Salzsäure und Benzoesäure und zerfällt in gleicher Weise beim Erwärmen mit alkoh. Kali (K., Z.). Wird bei gelindem Erwärmen mit Wasser oder verd. Natronlauge unter teilweisem Zerfall in Acetophenon und SeO_2 in eine gelbliche, zähe Masse (Hydroxyd?) umgewandelt; bei stärkerem Erhitzen, besonders mit konz. Natronlauge wird Selen abgeschieden, indem der Geruch des ω-Chlor-acetophenons auftritt (M., K.). Durch Reduktion mit Zinkstaub in CS_2 oder mit alkoh. Selencyankalium entsteht Diphenacylselenid (s. o.) (K., Z.).

Diphenacylseleniddibromid $C_{16}H_{14}O_2Br_2Se = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2SeBr_2$. *B.* Aus Diphenacylselenid (s. o.) und Brom in Äther (K., Z., *A.* **314**, 284). — Weiße Nadeln. Schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform bei 102°. Sehr zersetzlich.

Diphenacylseleniddijodid $C_{16}H_{14}O_2I_2Se = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2SeI_2$. *B.* Analog der entsprechenden Bromverbindung (s. o.) (K., Z., *A.* **314**, 284). — Bräunliche Nadeln. F: 112°. Leicht zersetzlich.

Selenocyansäure-phenacylester, Phenacylselenocyanat $C_9H_7ONSe = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus ω-Brom-acetophenon und KSeCN in Alkohol (G. HOFMANN, *A.* **250**, 298). — Krystalle (aus Alkohol). F: 85°. Unlöslich in Alkalien. — Konz. Salzsäure spaltet Selen ab. Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen Benzaldehyd und Selenzink.

Diphenacyldiselenid $C_{16}H_{14}O_2Se_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2Se_2$. *B.* Man schüttelt 5 g Diphenacylseleniddichlorid (S. 94) mit 250 ccm Wasser und 200 ccm Äther mehrere Stunden durch und verdunstet die über $CaCl_2$ getrocknete äther. Lösung auf $^1/_3$ ihres Volumens (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 287). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol, Chloroform. — Beim Hinzufügen von Salzsäure zur alkoh. Lösung wird Selen abgeschieden, beim Einleiten von Chlor in die äther. Suspension wurden Chlorselen und ω-Chlor-acetophenon gebildet.

Diphenacyltelluriddichlorid $C_{16}H_{14}O_2Cl_2Te = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2TeCl_2$. *B.* Aus Acetophenon und $TeCl_4$ in absol. Äther (RUST, *B.* **30**, 2833). — Gelbe Nadeln (aus $CHCl_3$). F: 186—187° (Dunkelfärbung) (RUST). Leicht löslich in $CHCl_3$ und Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (RUST). — Wird von $KMnO_4$ in ω-Chlor-acetophenon und TeO_2 zerlegt (RUST). Beim Behandeln mit Alkali entstehen Acetophenon und TeO_2 (ROHRBAECH, *A.* **315**, 16).

5. ***4-Oxy-1²-oxo-1-äthyl-benzol, 4-Oxy-phenylacetaldehyd*** $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen der Lösung, welche aus Tyrosin in 1 Mol.-Gew. NaOH mit 1 Mol.-Gew. unterchlorigsaurem Natrium in der Kälte entsteht (LANGHELD, *B.* **42**, 2371; D. R. P. 226226; *C.* **1910** II, 1104). — Undeutliche Krystalle (aus NaOH durch CO_2). Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Verharzt an der Luft. Riecht schwach nach Phenol und Phenylacetaldehyd. Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Kälte. Gibt mit essigsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung eine dunkelgrüne Verbindung (vielleicht ein Indolderivat); das gleiche Verhalten zeigt der Aldehyd gegen salzsaures p-Nitro-phenylhydrazin, während mit essigsaurem p-Nitro-phenylhydrazin das p-Nitro-phenylhydrazon entsteht.

4-Methoxy-phenylacetaldehyd $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Jod und überschüssigem gelbem HgO auf p-Methoxy-styrol in Gegenwart von wäßr. Äther (TIFFENEAU, *C. r.* **134**, 1505; *A. ch.* [8] **10**, 350). — Kp: 255—256°. D^0: 1,140; D^{15}: 1,137. — Bei der Oxydation mit Ag_2O in Gegenwart von Kalkmilch entsteht 4-Methoxy-phenylessigsäure. Bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure wird [β-(4-Methoxy-phenyl)-äthyl]-acetat gebildet.

4-Methoxy-phenylacetaldoxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Durch Reduktion von ω-Nitro-4-methoxy-styrol mit Zinkstaub und Essigsäure (BOUVEAULT, WAHL, *C. r.* **135**, 42; ROSENMUND, *B.* **42**, 4781). — Farblose Blättchen. F: 120° (R.), 121° (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 350). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Eisessig β-[4-Methoxy-phenyl]-äthylamin (R.).

4-Methoxy-phenylacetaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Benzol). F: 181—182° (TIFFENEAU, *A. ch.* [8] **10**, 350).

6. ***4-Oxy-1¹-oxo-1.2-dimethyl-benzol, 4-Oxy-2-methyl-benzaldehyd, 4-Oxy-o-toluylaldehyd***[1]) $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Entsteht neben 2-Oxy-p-toluylaldehyd und 6-Oxy-o-toluylaldehyd beim Erhitzen von 20 Tln. m-Kresol mit 50 Tln. NaOH, 150 Tln. Wasser und 30—40 Tln. Chloroform am Rückflußkühler (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 700, 773; CHUIT, BÖLSING, *Bl.* [3] **35**, 129). Man leitet in ein Gemisch von 10 g m-Kresol, 10 g wasserfreier Blausäure, 15 g $AlCl_3$ und 15 g Benzol HCl ein und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1767; GA., *A.* **357**, 322). Durch Einw. von Formaldehyd auf m-Kresol in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminverbindung und Spaltung des Reaktionsproduktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). — Blättchen (aus Wasser). F: 110°; ist mit Wasserdampf nicht flüchtig; ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, weniger leicht in Chloroform; leicht löslich in Alkalien und NH_3 zu farblosen Flüssigkeiten (T., SCH.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 48. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine hellrosarote Färbung (T., SCH.). — Wird von gewöhnlichen Oxydationsmitteln nur schwer angegriffen, geht aber beim Schmelzen mit Kali leicht in 4-Oxy-o-toluylsäure über (T., SCH.). Bei der Einw. von Brom auf 4-Oxy-o-toluylaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbade wird 3.5-Dibrom-4-oxy-o-toluylaldehyd gebildet;

[1]) Bezifferung von „o-Toluylaldehyd" s. Bd. VII, S. 295

beim Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht 2.4.5.6-Tetrabrom-m-kresol (A., BURROWS, *B.* **32**, 3040, 3041).

4-Methoxy-2-methyl-benzaldehyd, 4-Methoxy-o-toluylaldehyd $C_9H_{10}O_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Methyl-m-tolyl-äther mit wasserfreier HCN bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Kochen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **31**, 1151; *A.* **357**, 358; PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1652). — Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit (G.). Krystalle (aus Methylalkohol) (P., W.). Kp: 257° (G.).

4-Äthoxy-2-methyl-benzaldehyd, 4-Äthoxy-o-toluylaldehyd $C_{10}H_{12}O_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus Äthyl-m-tolyl-äther, wasserfreier Blausäure, HCl und $AlCl_3$, wie vorhergehende Verbindung (GATTERMANN, *A.* **357**, 359). — Farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 260—262°.

Äthylenglykol-bis-[3-methyl-4-formyl-phenyläther] $C_{18}H_{18}O_4$ = $[-CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO]_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch aus 10,5 g Äthylenglykol-di-m-tolyl-äther, 20 ccm wasserfreier HCN, 20 g $AlCl_3$ und 125 g Benzol unter Eiskühlung und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (G., *A.* **357**, 379). — Gelbliche Blätter (aus Eisessig). F: 125—126°.

4-Methoxy-2-methyl-benzaldoxim, 4-Methoxy-o-toluylaldoxim $C_9H_{11}O_2N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 81° (G., *A.* **357**, 359).

4-Äthoxy-2-methyl-benzaldoxim, 4-Äthoxy-o-toluylaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Krystalle (aus Ligroin und Chloroform). F: 84° (G., *A.* **357**, 360).

Bis-[4-methoxy-2-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4-Methoxy-o-toluylaldehyds $C_{18}H_{20}O_2N_2$ = $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N-]_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol-Chloroform). F: 141° (G., *A.* **357**, 359).

Bis-[4-äthoxy-2-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4-Äthoxy-o-toluylaldehyds $C_{20}H_{24}O_2N_2$ = $[C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N-]_2$. Goldgelbe Blätter. F: 142° (G., *A.* **357**, 360).

3.5-Dibrom-4-oxy-2-methyl-benzaldehyd, 3.5-Dibrom-4-oxy-o-toluylaldehyd $C_8H_6O_2Br_2$ = $HO\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Brom auf mit Eisessig befeuchteten 4-Oxy-o-toluylaldehyd (AUWERS, BURROWS, *B.* **32**, 3040). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 161—162°. Ziemlich leicht löslich.

Oxim $C_8H_7O_2NBr_2$ = $HO\cdot C_6HBr_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 197°; leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Benzol (A., B., *B.* **32**, 3041).

3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-methyl-benzaldehyd, 3.5.6-Tribrom-4-oxy-o-toluylaldehyd $C_8H_5O_2Br_3$ = $HO\cdot C_6Br_3(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion des 3.5.6.2¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-o-toluylaldehyds (s. u.) mit Zinkstaub und Eisessig (A., B., *B.* **32**, 3038). — Nadeln (aus Benzol). F: 187—188°. Ziemlich löslich in Benzol, schwer in Ligroin, sonst leicht löslich; leicht löslich in verd. Natronlauge.

Oxim $C_8H_6O_2NBr_3$ = $HO\cdot C_6Br_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). F: 207°; leicht löslich in Äther und warmem Alkohol, mäßig in Benzol, schwer in Ligroin (A., B., *B.* **32**, 3039).

3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-dibrommethyl-benzaldehyd, 3.5.6.2¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-o-toluylaldehyd $C_8H_3O_2Br_5$ = $HO\cdot C_6Br_3(CHBr_2)\cdot CHO$. *B.* Man kocht 3.5.6.1¹.1¹.2¹.2¹-Heptabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol mit Alkohol bis zur völligen Lösung, gießt in Wasser und zersetzt das ausgeschiedene rohe Acetal durch Kochen mit Eisessig (A., B., *B.* **32**, 3037). Entsteht auch bei der Einw. von wäßr. Aceton auf 3.5.6.1¹.1¹.2¹.2¹-Heptabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzol (A., B.). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 168°. Leicht löslich in Essigester und Benzol, mäßig in Eisessig, sehr schwer in Ligroin. Löslich in sehr verd. Alkali- und Alkalicarbonatlösungen; KOH oder NaOH fällen daraus die schwer löslichen Alkalisalze. — Durch Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) entsteht 3.5.6.2¹.2¹-Pentabrom-toluchinon. Beim Kochen mit Kalk und Wasser erhält man 3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalaldehyd neben der Verbindung $C_8H_3O_3Br_3$ (s. u.). HBr in heißer, essigsaurer Lösung verändert nicht.

Verbindung $C_8H_3O_3Br_3$. *B.* Neben 3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalaldehyd durch Kochen des 3.5.6.2¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-o-toluylaldehyds mit Kalkwasser (AUWERS, *B.* **32**, 3004; AUWERS, BURROWS, *B.* **32**, 3043). — Prismen. F: 245—247°. Ziemlich schwer löslich. — Die Acetylverbindung $C_{10}H_5O_4Br_3$ bildet Nädelchen vom Schmelzpunkt 218—220°; leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

3.5.6-Tribrom-4-acetoxy-2-dibrommethyl-benzaldehyd, 3.5.6.2¹.2¹-Pentabrom-4-acetoxy-o-toluylaldehyd $C_{10}H_5O_3Br_5$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_3(CHBr_2)\cdot CHO$. *B.* Aus 3.5.6.2¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-o-toluyl-aldehyd durch halbstündiges Kochen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid (A., B., *B.* **32**, 3038). — Prismen (aus Eisessig). F: 150°. Leicht löslich, außer in Alkohol und Ligroin.

3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-dibrommethyl-benzaldehyd-dimethylacetal, 3.5.6.2¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-o-toluylaldehyd-dimethylacetal $C_{10}H_9O_3Br_5$ = HO·$C_6Br_3(CHBr_2)CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des 3.5.6.1¹.1¹.2¹.2¹-Heptabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzols mit Methylalkohol bis zur Lösung (A., B., *B.* **32**, 3035). — Kryställchen (aus Ligroin). F: 116—118°. Leicht löslich, außer in Ligroin. — Wird von Säuren leicht unter Bildung des 3.5.6.2¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-o-toluylaldehyds gespalten.

3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-dibrommethyl-benzaldehyd-diäthylacetal, 3.5.6.2¹.2¹-Pentabrom-4-oxy-o-toluylaldehyd-diäthylacetal $C_{12}H_{13}O_3Br_5$ = HO·$C_6Br_3(CHBr_2)\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog dem entsprechenden Dimethylacetal (s. o.) (A., B., *B.* **32**, 3036). — Prismen (aus Aceton + Ligroin). F: 143°. Leicht löslich, außer in Ligroin.

3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-dibrommethyl-benzaldiacetat $C_{12}H_9O_5Br_5$ = HO·$C_6Br_3(CHBr_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen des 3.5.6.1¹.1¹.2¹.2¹-Heptabrom-4-oxy-1.2-dimethyl-benzols mit Natriumacetat in Eisessig (A., B., *B.* **32**, 3036). — Tafeln (aus Ligroin + Eisessig). F: 155°. Leicht löslich, außer in Ligroin; löslich in verd. Alkali. — Durch Einw. von HBr in Alkohol oder Eisessig bei ca. 50° entsteht der zugehörige Aldehyd (S. 96), ebenso durch Einw. von Alkali.

3.5.6-Tribrom-4-acetoxy-2-dibrommethyl-benzaldiacetat $C_{14}H_{11}O_6Br_5$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_3(CHBr_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des 3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-dibrommethyl-benzaldiacetats mit Essigsäureanhydrid (A., B., *B.* **32**, 3037). — Prismen (aus Alkohol). F: 132—133°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, sonst leicht löslich.

7. ***6-Oxy-1¹-oxo-1.2-dimethyl-benzol, 6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd, 6-Oxy-o-toluylaldehyd***[1]**, *β-m-Homosalicylaldehyd*** $C_8H_8O_2$ = HO·$C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen vom m-Kresol mit Chloroform und Natronlauge neben 4-Oxy-o-toluylaldehyd (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 770, 773) und 2-Oxy-p-toluylaldehyd (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 129, 139; FRIES, KLOSTERMANN, *B.* **39**, 872, 1942). — Blaßgelbliche Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 31,4—31,9°; Kp_{728}: 228—229,3°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Benzol, schwer in Petroläther (CH., B.). Riecht weniger angenehm, als der 2-Oxy-p-toluylaldehyd, in stark verd. Zustande etwas an Jodoform erinnernd (CH., B.). Färbt die Haut stark gelb (CH., B.). — Bildet mit Disulfit eine feste, sich mit heißem Wasser sehr leicht zersetzende Verbindung (CH., B.). Wird durch $FeCl_3$ violett, durch Alkalien gelb gefärbt (CH., B.). Die alkal. Lösungen des Aldehyds werden durch CO_2 zersetzt (CH., B.). Liefert bei der Kalischmelze in geringer Ausbeute 6-Oxy-2-methyl-benzoesäure (CH., B.). — $NaC_8H_7O_2 + H_2O$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr wenig in Gegenwart von überschüssigem NaOH oder NaCl. Oxydiert sich leicht, besonders in feuchtem Zustande (CH., B.). — Kaliumsalz. Gelbe, sich an der Luft rasch oxydierende Blättchen (CH., B.). — $Ca(C_8H_7O_2)_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser weder über H_2SO_4, noch bei 55° (CH., B.). — $Ba(C_8H_7O_2)_2 + 4 H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser über H_2SO_4 (CH., B.).

6-Methoxy-2-methyl-benzaldehyd, 6-Methoxy-o-toluylaldehyd $C_9H_{10}O_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 6-Oxy-o-toluylaldehyd mit Methyljodid, KOH und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 120—140° (CH., B., *Bl.* [3] **35**, 142). — Weiße, am Licht sich rasch gelb färbende Nadeln. F: 41,5—42°. Ziemlich löslich in heißem Petroläther. Riecht ähnlich wie 6-Oxy-o-toluylaldehyd. — Bildet eine in Wasser leicht lösliche krystallinische Disulfitverbindung. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 6-Methoxy-2-methyl-benzoesäure.

6-Oxy-2-methyl-benzaldoxim, 6-Oxy-o-toluylaldoxim $C_8H_9O_2N$ = HO·$C_6H_3(CH_3)\cdot$CH:N·OH. Krystalle (aus siedendem Wasser). F: 111—112°; leicht löslich in Alkohol (CH., B., *Bl.* [3] **35**, 141).

6-Methoxy-2-methyl-benzaldoxim, 6-Methoxy-o-toluylaldoxim $C_9H_{11}O_2N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot$CH:N·OH. Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 118,5—119,5°; leicht löslich in Alkohol (CH., B., *Bl.* [3] **35**, 143).

6-Oxy-2-methyl-benzaldehyd-semicarbazon, 6-Oxy-o-toluylaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3$ = HO·$C_6H_3(CH_3)\cdot$CH:N·NH·CO·NH_2. Farblose Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 212—214° (Zers.) (ANSELMINO, Privatmitteilung). bei 214, nach dem Wiedererstarren bei 244°; ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (CHUIT. BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 141).

8. ***2¹-Oxy-1¹-oxo-1.2-dimethyl-benzol, 2-Oxymethyl-benzaldehyd*** bezw. ***2-Oxy-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 1-Oxy-phthalan, Hydrophthalid*** $C_8H_8O_2$ = HO·$CH_2\cdot C_6H_4\cdot$CHO bezw. $C_6H_4<^{CH_2}_{CH(OH)}>O$. *B.* Bei der Reduktion von Phthalid mit Natriumamalgam in saurer Lösung, neben α.α'-Bis-[2-oxymethyl-phenyl]-

[1]) Bezifferung von „o-Toluylaldehyd" s. Bd. VII, S. 295.

äthylenglykol (Bd. VI, S. 1174) (HESSERT, *B.* **10**, 1448, 1449; vgl. H., *B.* **11**, 239). — Sirup. Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser (H., *B.* **10**, 1449). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Phthalsäure (H., *B.* **10**, 1449).

9. ***2-Oxy-1¹-oxo-1.3-dimethyl-benzol, 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd, 2-Oxy-m-toluylaldehyd***[1]**, *o-Homosalicylaldehyd*** $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Entsteht neben 4-Oxy-m-toluylaldehyd aus o-Kresol, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 772). — Krystalle. F: 17°; Kp: 208—209°; ist mit Wasserdampf flüchtig; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (T., SCH.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 606. Gibt mit Eisenchlorid eine bläuliche Färbung; löst sich mit tiefgelber Farbe in Ammoniak; die entstehende Ammoniakverbindung ist wenig löslich in überschüssigem Ammoniak (T., SCH.). — Gibt in Eisessig mit rauchender Salpetersäure 5-Nitro-2-oxy-m-toluylaldehyd (AU., BONDY, *B.* **37**, 3916). Kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid in alkalischer Lösung zu 4-Oxy-5-methyl-3-formyl-azobenzol (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2099).

2-Acetoxy-3-methyl-benzaldehyd, 2-Acetoxy-m-toluylaldehyd $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-m-toluylaldehyd mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180° (BARBIER, *Bl.* [2] **33**, 53, 54). — Kp: 267°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Verbindet sich mit Natriumdisulfit.

2-Oxy-3-methyl-benzaldoxim, 2-Oxy-m-toluylaldoxim $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln (aus Wasser). F: 99°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser (PASCHEN, *B.* **24**, 3668).

Bis-[2-oxy-3-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 2-Oxy-m-toluylaldehyds $C_{16}H_{16}O_2N_2 = [HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N-]_2$. Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 229°; schwer löslich (ANSELMINO, *B.* **35**, 4106).

2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-semicarbazon, 2-Oxy-m-toluylaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nädelchen (aus Eisessig). F: 241 (Zers.) (AN., *B.* **35**, 4106).

5-Brom-2-oxy-3-methyl-benzaldehyd, 5-Brom-2-oxy-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_2Br = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Bromwasser auf das Natriumsalz der 4-Oxy-5-methyl-3-formyl-azobenzol-sulfonsäure-(4') (BORSCHE, BOLSER, *B.* **34**, 2101). Aus 2-Oxy-m-toluylaldehyd in Chloroform durch Brom (B., B.). — Krystalle. F: 78°.

5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzaldehyd, 5-Nitro-2-oxy-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_4N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Oxy-m-toluylaldehyd in Eisessig durch rauchende Salpetersäure (AUWERS, BONDY, *B.* **37**, 3916). — Schwachgelbe Schuppen (aus Eisessig); weiße Nadeln, die sich nach längerer Zeit gelb färben (aus Ligroin). F: 134°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, mäßig in Alkohol, Eisessig, schwer in Ligroin und Wasser.

10. ***4-Oxy-1¹-oxo-1.3-dimethyl-benzol, 4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd, 4-Oxy-m-toluylaldehyd***[1] $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Entsteht neben 2-Oxy-m-toluylaldehyd aus o-Kresol, Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 772). Man leitet in ein auf 40° erwärmtes Gemisch von 10 g o-Kresol, 10 g wasserfreier Blausäure und 15 g Benzol, welches in einer Kältemischung mit 15 g $AlCl_3$ versetzt wurde, HCl ein und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1766; GA., *A.* **357**, 322). Durch Einw. von Formaldehyd auf o-Kresol in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminverbindung und Zersetzung des Reaktionsproduktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Aus 4-Amino-m-toluylaldehyd durch Diazotieren und Verkochen (GEI. & Co., D. R. P. 87255; *Frdl.* **4**, 138). — Prismen (aus Wasser). F: 115° (T., SCH.), 118° (GA., B.). Ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig (T., SCH.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, weniger in Chloroform, leicht in Alkalien und Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit (T., SCH.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 606; **32**, 48. Gibt mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung (T., SCH.).

4-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd, 4-Methoxy-m-toluylaldehyd $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Methyl-o-tolyl-äther und wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Kochen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, FRENZEL, *B.* **31**, 1150; G., *A.* **357**, 355). — Öl. Kp: 251°.

4-Äthoxy-3-methyl-benzaldehyd, 4-Äthoxy-m-toluylaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus Äthyl-o-tolyl-äther, wasserfreier Blausäure, $AlCl_3$ und HCl analog

[1]) Bezifferung von „m-Toluylaldehyd" s. Bd. VII, S. 296.

wie 4-Methoxy-m-toluylaldehyd (G., *B.* **31**, 1151; *A.* **357**, 355). — Nadeln (aus Ligroin). F: 33—34°; Kp: 258—260°.

4-[β-Brom-äthoxy]-3-methyl-benzaldehyd, 4-[β-Brom-äthoxy]-m-toluylaldehyd $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_2Br\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus [β-Brom-äthyl]-o-tolyl-äther, wasserfreier Blausäure und $AlCl_3$ in Benzol durch HCl analog 4-Methoxy-m-toluylaldehyd (G., *A.* **357**, 357). — Farblose Nädelchen (aus Ligroin). F: 39°.

4-[β-Oxy-äthoxy]-3-methyl-benzaldehyd, 4-[β-Oxy-äthoxy]-m-toluylaldehyd, Äthylenglykol-mono-[2-methyl-4-formyl-phenyläther] $C_{10}H_{12}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 4-[β-Brom-äthoxy]-m-toluylaldehyd beim Erhitzen mit Kaliumacetat und absol. Alkohol auf 150° (G., *A.* **357**, 358). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 61—62°.

Äthylenglykol-bis-[2-methyl-4-formyl-phenyläther] $C_{18}H_{18}O_4 = [-CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO]_2$. *B.* Aus Äthylenglykol-di-o-tolyläther, wasserfreier Blausäure und $AlCl_3$ in Benzol durch HCl analog 4-Methoxy-m-toluylaldehyd (G., *A.* **357**, 377). — Nadeln (aus Eisessig). F: 150°.

Trimethylenglykol-bis-[2-methyl-4-formyl-phenyläther] $C_{19}H_{20}O_4 = CH_2[CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO]_2$. *B.* Aus Trimethylenglykol-di-o-tolyläther, wasserfreier HCN und $AlCl_3$ in Benzol durch HCl analog 4-Methoxy-m-toluylaldehyd (G., *A.* **357**, 378). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°.

4-Acetoxy-3-methyl-benzaldehyd, 4-Acetoxy-m-toluylaldehyd $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-m-toluylaldehyd mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180° (BARBIER, *Bl.* [2] **33**, 53, 55). Aus dem Kaliumsalz des 4-Oxy-m-toluylaldehyds durch 2-tägige Einw. von Essigsäureanhydrid in Äther (STAATS, *B.* **13**, 138). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 39—40° (ST.). Kp: ca. 275° (B.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$ (B.).

4-Methoxy-3-methyl-benzaldimid, 4-Methoxy-m-toluylaldimid $C_9H_{11}ON = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Methyl-o-tolyl-äther und wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, FRENZEL, *B.* **31**, 1150). — Hydrochlorid $C_9H_{11}ON + HCl$. Krystallinische Masse. Schwer löslich in kaltem Wasser. Sehr unbeständig. Liefert beim Kochen mit Wasser, verd. Säuren oder Alkalien 4-Methoxy-m-toluylaldehyd.

4-Äthoxy-3-methyl-benzaldimid, 4-Äthoxy-m-toluylaldimid $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:NH$. — Hydrochlorid $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Krystalle (G., *A.* **357**, 355).

4-Oxy-3-methyl-benzaldoxim, 4-Oxy-m-toluylaldoxim $C_8H_9O_2N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-m-toluylaldehyd und Hydroxylamin in schwach sodaalkalischer Lösung (PASCHEN, *B.* **24**, 3672). — Nadeln (aus Wasser). F: 143,5°.

4-Methoxy-3-methyl-benzaldoxim, 4-Methoxy-m-toluylaldoxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Krystallbüschel (aus Benzol + Ligroin). F: 68—70° (GATTERMANN, *A.* **357**, 355).

4-Äthoxy-3-methyl-benzaldoxim, 4-Äthoxy-m-toluylaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92—93° (G., *A.* **357**, 356).

4-[β-Brom-äthoxy]-3-methyl-benzaldoxim, 4-[β-Brom-äthoxy]-m-toluylaldoxim $C_{10}H_{12}O_2NBr = CH_2Br\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73° (G., *A.* **357**, 357).

4-[β-Oxy-äthoxy]-3-methyl-benzaldoxim, 4-[β-Oxy-äthoxy]-m-toluylaldoxim, Äthylenglykol-mono-[2-methyl-4-oximinomethyl-phenyläther] $C_{10}H_{13}O_3N = HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115° (G., *A.* **357**, 358).

Äthylenglykol-bis-[2-methyl-4-oximinomethyl-phenyläther] $C_{18}H_{20}O_4N_2 = [-CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH]_2$. Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 191—192° (G., *A.* **357**, 377).

Bis-[4-methoxy-3-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4-Methoxy-m-toluylaldehyds $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N-]_2$. Gelbe Blätter (aus Alkohol + Chloroform). F: 172—173° (G., *A.* **357**, 355).

Bis-[4-äthoxy-3-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4-Äthoxy-m-toluylaldehyds $C_{20}H_{24}O_2N_2 = [C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N-]_2$. Gelbe Blätter. F: 155—156° (G., *A.* **357**, 356).

Bis-[4-(β-brom-äthoxy)-3-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4-[β-Brom-äthoxy]-m-toluylaldehyds $C_{20}H_{22}O_2N_2Br_2 = [CH_2Br\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N-]_2$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 136° (G., *A.* **357**, 357).

Bis-[4-(β-oxy-äthoxy)-3-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4-[β-Oxy-äthoxy]-m-toluylaldehyds $C_{20}H_{24}O_4N_2 = [HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:N-]_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184° (G., *A.* **357**, 358).

5-Nitro-4-oxy-3-methyl-benzaldehyd, 5-Nitro-4-oxy-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_4N = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf 4-Oxy-m-toluylaldehyd (SCHOTTEN, *B.* **11**, 789; vgl. AUWERS, BONDY, *B.* **37**, 3927). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152°; schwer löslich in siedendem Wasser; etwas flüchtig mit Wasserdampf (SCH.). Verbindet sich mit $NaHSO_3$; gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (SCH.). — Das Kaliumsalz krystallisiert aus Wasser in feinen Nadeln (SCH.).

Triacetat $C_{14}H_{15}O_8N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-4-oxy-m-toluylaldehyd und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (AUWERS, BONDY, *B.* **37**, 3929). — Plättchen (aus Benzol). F: 117—118°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther, mäßig in Ligroin. — Gibt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung das Phenylhydrazon des 5-Nitro-4-acetoxy-m-toluylaldehyds.

11. ***6-Oxy-1¹-oxo-1.3-dimethyl-benzol, 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd, 6-Oxy-m-toluylaldehyd***[1]***, p-Homosalicylaldehyd*** $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von p-Kresol mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 773). Durch Einw. von Formaldehyd auf p-Kresol in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminverbindung und Zersetzung des Reaktionsproduktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von p-Kresol und wasserfreier HCN in Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reaktionsprodukts durch Kochen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 322). Durch Behandlung von p-Homosaligenin mit dem aus salzsaurem Benzidin und Kaliumdichromat erhältlichen Produkt und Zerlegung der gebildeten Benzidinverbindung des 6-Oxy-m-toluylaldehyds durch Kochen mit Schwefelsäure (WALTER, D. R. P. 118567; *C.* **1901** I, 652). — Blättchen (aus wäßr. Alkohol). F: 56°; Kp: 217—218° (T., SCH.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (T., SCH.; GA.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform; wird von NH_3 und wäßr. Alkalien tiefgelb gefärbt; gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung (T., SCH.). Gibt mit Acetylchlorid die Verbindung $C_{16}H_{14}O_3$ (s. u.) (BRADLEY, DAINS, *Am.* **14**, 298). — Das Kaliumsalz ist kanariengelb (SCH., *B.* **11**, 786).

Anhydro-bis-[6-oxy-m-toluylaldehyd] $C_{16}H_{14}O_3$. *B.* Beim Erwärmen einer eisessigsauren Lösung von 6-Oxy-m-toluylaldehyd mit Acetylchlorid (BRADLEY, DAINS, *Am.* **14**, 298). — Tafeln (aus Petroläther). F: 141°. Schwer löslich in Petroläther, sonst löslich. — Wird von konz. Schwefelsäure in 6-Oxy-m-toluylaldehyd zurückverwandelt.

6-Methoxy-3-methyl-benzaldehyd, 6-Methoxy-m-toluylaldehyd $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus 6-Oxy-m-toluylaldehyd beim Erhitzen mit Methyljodid, KOH und Methylalkohol am Rückflußkühler (SCHOTTEN, *B.* **11**, 785). Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Methyl-p-tolyl-äther und wasserfreier Blausäure in Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Kochen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **31**, 1151; *A.* **357**, 360). — Kp: 250° (G.), 254° (SCH.).

6-Äthoxy-3-methyl-benzaldehyd, 6-Äthoxy-m-toluylaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Äthyl-p-tolyl-äther, wasserfreier Blausäure und $AlCl_3$ in Benzol und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Kochen mit verd. Salzsäure (G., *A.* **357**, 361). — Nadeln (aus Ligroin). F: 32—33°. Kp: 257°.

6-Acetoxy-3-methyl-benzaldehyd, 6-Acetoxy-m-toluylaldehyd $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 6-Oxy-m-toluylaldehyds in wasserfreiem Äther und der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN, *B.* **11**, 786). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol. F: 57°. Verflüchtigt sich nicht mit Wasserdampf. — Gibt mit $NaHSO_3$ eine krystallinische, schwer lösliche Verbindung.

6-Acetoxy-3-methyl-benzaldiacetat $C_{14}H_{16}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 1 Tl. 6-Oxy-m-toluylaldehyd mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN, *B.* **11**, 786). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94°. — Spaltet mit Natronlauge oder siedendem Wasser Essigsäure ab.

6-Oxy-3-methyl-benzaldoxim, 6-Oxy-m-toluylaldoxim $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-m-toluylaldehyd, salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Soda in wäßr.-alkoh. Lösung (GOLDBECK, *B.* **24**, 3658). — Nadeln (aus Wasser). F: 105°. Schwer löslich in Ligroin und kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heißem Wasser. Die wäßr. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ schmutzigviolett.

6-Methoxy-3-methyl-benzaldoxim, 6-Methoxy-m-toluylaldoxim $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln (aus Wasser). F: 144—145° (GATTERMANN, *A.* **357**, 361).

6-Äthoxy-3-methyl-benzaldoxim, 6-Äthoxy-m-toluylaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln (aus Ligroin). F: 87° (G., *A.* **357**, 361).

---

[1]) Bezifferung von „m-Toluylaldehyd" s. Bd VII, S. 296.

Bis-[6-oxy-3-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 6-Oxy-m-toluylaldehyds $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $[HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N-]_2$. *B.* Beim Erhitzen von [6-Oxy-3-methyl-benzal]-acetonsemicarbazon mit Anilin, neben anderen Produkten (BORSCHE, MERKWITZ, *B.* **37**, 3187). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol + Chloroform). F: 222° (B., M.), 232° (GATTERMANN, *A.* **357**, 322). Schwer löslich in siedendem Alkohol (B., M.).

6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd-semicarbazon, 6-Oxy-m-toluylaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Stark lichtbrechende, allmählich verwitternde Nädelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich, bei 125° getrocknet, bei 238° (ANSELMINO, *B.* **35**, 4106).

Bis-[6-äthoxy-3-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 6-Äthoxy-m-toluylaldehyds $C_{20}H_{24}O_2N_2$ = $[C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N-]_2$. Gelbe Prismen (aus Alkohol + Chloroform). F: 154—155° (GATTERMANN, *A.* **357**, 362).

Bis-[6-acetoxy-3-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 6-Acetoxy-m-toluylaldehyds $C_{20}H_{20}O_4N_2$ = $[CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N-]_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 163° (BORSCHE, MERKWITZ, *B.* **37**, 3187).

6-Oxy-3-chlormethyl-benzaldehyd, 3¹-Chlor-6-oxy-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_2Cl$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_2Cl) \cdot CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd und „Chlormethylalkohol" (vgl. Bd. I, S. 580) in konz. Salzsäure bei 25—30° oder in Eisessig-Schwefelsäure bei 20—30° (BAYER & Co., D. R. P. 114194; *C.* **1900** II, 928; *Frdl.* **6**, 139; vgl. EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 894). Durch kurzes Kochen von 10 g Salicylaldehyd mit 15 g käufl. Formaldehydlösung und 50 g konz. Salzsäure, neben Bis-[4-oxy-3-formyl-benzyl]-äther (Syst. No. 775) (STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2456; ST., OETKER, *B.* **37**, 192). Beim Einleiten von HCl in die absol.-alkoh. Lösung von 6-Oxy-3-oxymethyl-benzaldehyd (Syst. No. 775) (ST., BE.). Aus Bis-[4-oxy-3-formyl-benzyl]-äther durch HCl in Alkohol (ST., BE.) oder in Alkohol-Äther (ST., OE.). — Nadeln (aus Benzol). F: 88° (BA. & Co., D. R. P. **114194**). — Wird von Wasser (ST., BE.) oder von wäßr. Aceton (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 126) in 6-Oxy-3-oxymethyl-benzaldehyd übergeführt. Über Kondensation mit Resorcin vgl. BA. & Co., D. R. P. 117890, 123099; *C.* **1901** I, 548; II, 518; *Frdl.* **6**, 141, 1116.

6-Oxy-3-brommethyl-benzaldehyd, 3¹-Brom-6-oxy-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_2Br$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_2Br) \cdot CHO$. *B.* Man leitet in ein Gemisch aus Salicylaldehyd und Formaldehyd in Bromwasserstoffsäure HBr ein (BAYER & Co., D. R. P. 114194; *C.* **1900** II, 928; *Frdl.* **6**, 139). Aus Salicylaldehyd in Eisessig und „Brommethylalkohol" durch $ZnCl_2$ (B. & Co., D. R. P. 120374; *C.* **1901** I, 1126; *Frdl.* **6**, 140). — Weiße Nädelchen (aus Ligroin). F: 106° (B. & Co.); 103° (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 126). — Durch Kochen mit Wasser oder Digestion mit wäßr. Aceton entsteht 6-Oxy-3-oxymethyl-benzaldehyd (A., H.).

5-Brom-6-oxy-3-brommethyl-benzaldehyd, 5.3¹-Dibrom-6-oxy-m-toluylaldehyd $C_8H_6O_2Br_2$ = $HO \cdot C_6H_2Br(CH_2Br) \cdot CHO$. *B.* Aus 6-Oxy-3-acetoxymethyl-benzaldehyd in Eisessig durch Brom und HBr (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 128). Aus 6-Oxy-3-chlormethyl-benzaldehyd in heißem Eisessig mit einer Lösung von Brom in Eisessig (A., SCHRÖTER, *A.* **344**, 257). — Nadeln (aus Benzol). F: 112—113°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (A., H.). — Kondensationsprodukte mit organischen Basen: A., *A.* **344**, 96; A., SCH., *A.* **344**, 258.

6-Oxy-3-jodmethyl-benzaldehyd, 3¹-Jod-6-oxy-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_2I$ = = $HO \cdot C_6H_3(CH_2I) \cdot CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd, Formaldehyd und Jodwasserstoff (BAYER & Co., D. R. P. 114194; *C.* **1900** II, 928; *Frdl.* **6**, 139). — Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 125—126° (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 126).

5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd, 5-Nitro-6-oxy-m-toluylaldehyd $C_8H_7O_4N$ = $HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen von 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd mit konz. Salpetersäure (SCHOTTEN, *B.* **11**, 788; AUWERS, BONDY, *B.* **37**, 3923). — Hellgelbe Nadeln. F: 141°; sublimiert unzersetzt; fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in heißem; gibt mit $FeCl_3$ schwache violette Färbung (SCH.). — Das Silbersalz bildet einen roten Niederschlag (SCH.).

Triacetat $C_{14}H_{15}O_8N$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (AUWERS, BONDY, *B.* **37**, 3926). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 132—132,5°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, mäßig in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Gibt in Eisessig mit Phenylhydrazin 5-Nitro-6-acetoxy-3-methyl-benzaldehyd-phenylhydrazon.

12. ***2-Oxy-1¹-oxo-1.4-dimethyl-benzol, 2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd, 2-Oxy-p-toluylaldehyd***[1]**, *a-m-Homosalicylaldehyd*** $C_8H_8O_2$ = $HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot$

[1]) Bezifferung von „p-Toluylaldehyd" s. Bd. VII, S. 297.

CHO. *B.* Entsteht neben 4-Oxy-o-toluylaldehyd und 6-Oxy-o-toluylaldehyd beim Erhitzen von 20 Tln. m-Kresol mit 50 Tln. NaOH, 150 Tln. Wasser und 30—40 Tln. Chloroform (TIEMANN, SCHOTTEN, *B.* **11**, 773; CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 129, 134; FRIES, KLOSTERMANN, *B.* **39**, 872). — Nadeln (aus Alkohol oder aus Wasser). F: 59—59,8° (CH., B.), 61° (F., K.). Kp: 222—223° (T., SCH.); Kp_{726}: 219—221° (CH., B.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (T., SCH.; CH., B.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich in heißem Wasser, leicht in den üblichen Lösungsmitteln (CH., B.). Riecht angenehm, dem Salicylaldehyd ähnlich (T., SCH.; CH., B.). Wird durch $FeCl_3$ violett, durch Alkalien gelb gefärbt (T., SCH.; CH., B.). Die alkal. Lösungen des Aldehyds werden durch Sättigen mit CO_2 zersetzt (CH., B.). — Bildet eine krystallinische, sich mit heißem Wasser zersetzende Disulfitverbindung (CH., B.). Beim Schmelzen mit KOH entsteht 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure (CH., B.). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 7-Methyl-cumarin (O:CO = 1 : 2) (F., K.; CH., B.). — $NaC_8H_7O_2 + H_2O$. Hellgelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Gegenwart von überschüssigem Alkali oder NaCl (CH., B.). — Kaliumsalz. Hellgelbe Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Gegenwart von überschüssigem Alkali oder NaCl (CH., B.). — $Ca(C_8H_7O_2)_2 + H_2O$. Hellgelbe Nadeln (CH., B.). — $Ba(C_8H_7O_2)_2 + H_2O$. Gelbe Krystalle (CH., B.).

2-Methoxy-4-methyl-benzaldehyd, 2-Methoxy-p-toluylaldehyd $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Oxy-p-toluylaldehyd und Methyljodid in alkal. Lösung (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 137). — Nadeln. F: 42—43°. Kp_{720}: 263—264°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in heißem Wasser. Geruch in der Kälte schwach, in der Hitze an den des nicht methylierten Aldehyds erinnernd. Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt. — Bildet eine krystallinische, in Wasser leicht lösliche Disulfitverbindung. Liefert bei der Kalischmelze 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure, bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Methoxyterephthalsäure.

α-[5-Methyl-2-formyl-phenoxy]-propionsäure $C_{11}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Oxy-p-toluylaldehyds und α-Brom-propionsäure (STOERMER, *A.* **312**, 287). — F: 114—115°. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Natron im Rohr auf 190° Dimethylcumaron.

2-Oxy-4-methyl-benzaldoxim, 2-Oxy-p-toluylaldoxim $C_8H_9O_2N = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 108,5—109°; leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Petroläther (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 136).

2-Oxy-4-methyl-benzaldehyd-semicarbazon, 2-Oxy-p-toluylaldehyd-semicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Weiße, am Licht sich rosafärbende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 254°, erstarrt sofort und schmilzt dann bei 272° (CHUIT, BOLSING, *Bl.* [3] **35**, 136). Erweicht bei 245—246°, schmilzt bei 268° unter Zersetzung (ANSELMINO, Privatmitteilung). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol (CH., B.).

13. ***4¹-Oxy-1¹-oxo-1.4-dimethyl-benzol, 4-Oxymethyl-benzaldehyd*** $C_8H_8O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$. *B.* Aus 1¹.1¹.4¹-Tribrom-1.4-dimethyl-benzol durch Kochen mit Wasser (LÖW, *A.* **231**, 363) oder durch Verseifung mit Sodalösung (ALLAIN-LE CANU, *C. r.* **118**, 535). — Angenehm riechendes Öl. Siedet oberhalb 200°; leicht löslich in Äther (A.-Le C.).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$.

1. ***2-Oxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, Äthyl-[2-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-propan, o-Propionyl-phenol, o-Oxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[2-methoxy-phenyl]-keton durch Erwärmen mit konz. Salzsäure (E. FISCHER, SLIMMER, *C.* **1902** II, 214; *B.* **36**, 2586). — Flüssigkeit von phenolartigem Geruch. Kp_{15}: 115° (korr.). — Wird durch Natriumamalgam zu Äthyl-[2-oxy-phenyl]-carbinol reduziert.

Äthyl-[2-methoxy-phenyl]-keton, o-Propionyl-anisol, o-Methoxy-propiophenon $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthersalicylsäurechlorid (28 g) und Zinkdiäthyl (10 g) in Äther (200 ccm) (E. F., S., *C.* **1902** II, 214; *B.* **36**, 2585). — Schwachgelbe Flüssigkeit von süßlichem, blumenähnlichem Geruch. $Kp_{16,5}$: 137° (korr.). — Wird durch Salzsäure in Äthyl-[2-oxy-phenyl]-keton verwandelt.

2. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, Äthyl-[4-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-propan, p-Propionyl-phenol, p-Oxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Das Propionat entsteht aus Phenol und Propionylchlorid; man verseift es mit alkoh. Kalilauge (PERKIN, *Soc.* **55**, 547). Man erhitzt 1 Tl. Propionsäure mit 2 Tln. $ZnCl_2$ und 1,5 Tln. Phenol zum Kochen (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] **43**, 86). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 148° (G., K.), 148,5° (P.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 2896 Tln. und bei 100° in 30 Tln. Wasser (G., K.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther

(G., K.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 42. — Liefert beim Kochen der Lösung in n-Kalilauge mit H_2O_2 Hydrochinon (DAKIN, *Am.* **42**, 496). Beim Schmelzen mit Kali entstehen p-Oxy-benzoesäure und Phenol (G., K.). Liefert in alkoh. Lösung mit Bromwasser x.x-Dibrom-4-oxy-propiophenon (G., K.). Liefert mit rauchender Salpetersäure x.x-Dinitro-4-oxy-propiophenon (G., K.).

Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, p-Propionyl-anisol, p-Methoxy-propiophenon $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben *a.a*-Bis-[4-methoxy-phenyl]-*a*-propylen (Bd. VI, S. 1028) aus Anisol und Propionylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH. *B.* **23**, 1203). Man behandelt Anetholdibromid mit Natriummethylat- oder Natriumäthylatlösung und zersetzt das Reaktionsprodukt $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot Alk):CH \cdot CH_3$ durch Destillation mit Wasserdampf (WALLACH, POND, *B.* **28**, 2715; HESSE, D. R. P. 88224; *Frdl.* **4**, 1292) oder durch Erwärmen mit Säuren (HELL, HOLLENBERG, *B.* **29**, 684). Aus Anetholdibromid durch Kochen mit alkoh. Kali und Destillation des Reaktionsproduktes mit Wasserdampf (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **16** I, 478). — *Darst.* Man erwärmt 93 g Anetholdibromid mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung, dargestellt aus 14 g Natrium und 263 g Methylalkohol, nach Beendigung der ersten Reaktion ca. 3 Stdn. im Wasserbade und destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf (W., P.). Zu einer mit 80 g $AlCl_3$ versetzten, auf -5^0 abgekühlten Lösung von 80 g Propionylchlorid in 200 g Petroläther fügt man langsam 60 g Anisol, entfernt nach Ablauf der heftigen Reaktion die Kältemischung, überläßt das Gemisch 5 Stunden sich selbst und zersetzt dann die ölige Doppelverbindung mit Eis (KLAGES, *B.* **35**, 2262). — Tafeln (aus Äther). F: 27^0 (GA., E., M.), $26-27^0$ (W., P.). Kp: $273-275^0$ (GA., E., M.); Kp_{757}: $266-267^0$ (B.); Kp_{14}: $145-147^0$ (HELL, HO.), 148^0 (K.); Kp_{12}: $136-139^0$ (W., P.). D_{15}^{15}: 1,079 (in unterkühltem Zustande) (B.), D^{20}: 1,082 (in unterkühltem Zustande) (W., *A.* **332**, 317). n_D^{15}: 1,5477 (in unterkühltem Zustande) (B.), n_D^{20} (in unterkühltem Zustande): 1,5479 (W.). — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ Anissäure und 4-Methoxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1402) (W., P.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol (K.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Propionsäure (W., P.). Verbindet sich nicht mit Phosphorsäure, wird beim Kochen mit dieser unter Bildung von Anisol zersetzt (K., LICKROTH, *B.* **32**, 1559).

Äthyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, p-Propionyl-phenetol, p-Äthoxy-propiophenon $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenetol mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1205). — *Darst.* Aus Phenetol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ in Petroläther bei höchstens $+5^0$; das Reaktionsprodukt muß sofort mit Eis zerlegt werden, sobald die HCl-Entwicklung nachläßt (KLAGES, *B.* **35**, 2264). — Prismen (aus Äther). F: 30^0 (G., E., M.). Kp_{14}: $153-154^0$ (K.). — Gibt bei der Oxydation 4-Äthoxy-benzoesäure (G., E., M.). Wird von Natrium und Alkohol zu Äthyl-[4-äthoxy-phenyl]-carbinol reduziert (K.).

Äthyl-[4-isobutyloxy-phenyl]-keton, p-Isobutyloxy-propiophenon $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Isobutyl-phenyl-äther, Propionylchlorid und $AlCl_3$ in Petroläther (KLAGES, *B.* **35**, 2265). — Tafeln (aus Alkohol). F: 52^0. Kp_{14}: 172^0 bis 174^0.

Äthyl-[4-acetoxy-phenyl]-keton, p-Acetoxy-propiophenon $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[4-oxy-phenyl]-keton durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **6**, 160). — Krystalle (aus Ligroin). F: 62^0.

Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim, p-Methoxy-propiophenon-oxim $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-keton mit stark alkal. Hydroxylaminlösung in Alkohol (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1204). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Alkohol-Äther). F: 67^0 (G., E., M.), 74^0 (WALLACH, POND, *B.* **28**, 2715).

Äthyl-[4-äthoxy-phenyl]-ketoxim, p-Äthoxy-propiophenon-oxim $C_{11}H_{15}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton mit stark alkal. Hydroxylaminlösung (G., E., M., *B.* **23**, 1205). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 97^0.

Äthyl-[4-isobutyloxy-phenyl]-ketoxim, p-Isobutyloxy-propiophenon-oxim $C_{13}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[4-isobutyloxy-phenyl]-keton, salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreier Soda in siedendem Alkohol (KLAGES, *B.* **35**, 2266). — Krystalle (aus Alkohol). F: 49^0.

Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-keton-semicarbazon, p-Methoxy-propiophenon-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-keton mit Semicarbazidlösung (WALLACH, POND, *B.* **28**, 2717). — F: $172-173^0$.

Äthyl-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-keton, 3-Brom-4-methoxy-propiophenon $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 3.*a*-Dibrom-4-methoxy-propiophenon, gelöst in Alkohol, mit Zinkstaub (HELL, GÄRTTNER, *J. pr.* [2] **51**, 428). Durch Kochen von 3.1²-Dibrom-4.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 927) mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 336). Bei der Destillation von 3-Brom-4-methoxy-1¹-äthoxy-1-propenyl-benzol (Bd. VI, S. 961) oder beim Zusammenbringen mit Säuren (HE., HOLLENBERG, *B.* **29**, 686). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100,5° (HE., HO.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol (HE., G.).

Oxim $C_{10}H_{12}O_2NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-keton mit Hydroxylamin in Alkohol (POND, ERB, FORD, *Am. Soc.* **24**, 337). — Krystalle. F: 108°.

[*a*-Brom-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton, *a*-Brom-4-methoxy-propiophenon $C_{10}H_{11}O_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Anetholdibromid mit CrO_3 + Eisessig (HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 199). Aus 4-Methoxy-1¹-äthoxy-1-propenyl-benzol mit Brom (HE., HOLLENBERG, *B.* **29**, 688). Aus Äthyl-[4-methoxy-phenyl]-keton und Brom (HE., HO.). — Krystalle. Der Dampf reizt die Augen zu Tränen (HE., HO.); erzeugt Brennen auf der Haut (HE., v. G.). F: 68,5° (HE., HO.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther (HE., v. G.). — Beim Erhitzen mit überschüssigem, alkoh. Ammoniak entsteht 2.5-Dimethyl-3.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazindihydrid (Syst. No. 3539) (HE., v. G.; vgl. GABRIEL, *B.* **41**, 1147). Gibt beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol auf 120° 3-Methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-indol (HE., COHÉN, *B.* **37**, 869).

[*a*-Brom-äthyl]-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-keton, 3.*a*-Dibrom-4-methoxy-propiophenon $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus Anetholdibromid mit kalter konz. Salpetersäure (D: 1,40), mit CrO_3 in Eisessig oder mit Permanganatlösung (HOERING, *B.* **38**, 3459, 3461). Bei der Oxydation von 2-Brom-anethol-dibromid (Bd. VI, S. 501) mit CrO_3 + Eisessig (HELL, GÄRTTNER, *J. pr.* [2] **51**, 426; HE., v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 197; HOE., *B.* **37**, 1546). Aus 3.1²-Dibrom-4.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 927) mit kalter Salpetersäure (D: 1,4) (HOE., *B.* **38**, 3462). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99° (HE., v. GÜ.), 98—99° (HOE., *B.* **38**, 3460). Sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, etwas weniger leicht in Äther, sehr wenig in Methylalkohol, Alkohol und Petroläther (HE., GÄ.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 3-Brom-4-methoxy-benzoesäure (HE., GÄ.). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in alkoh. Lösung 3-Brom-4-methoxy-propiophenon (HE., GÄ.). Wird von konz. Salpetersäure in ein Mononitroderivat übergeführt (HOE., *B.* **37**, 1548; **38**, 3460). Beim Kochen mit alkoh. Ammoniak bildet sich 2.5-Dimethyl-3.6-bis-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-pyrazindihydrid (Syst. No. 3539) (HE., GÄ.; vgl. GABRIEL, *B.* **41**, 1147). Beim Kochen mit überschüssigem Anilin entsteht 3-Brom-4-methoxy-2-anilino-propiophenon (HE., v. GÜ.).

x.x-Dibrom-4-oxy-propiophenon $C_9H_8O_2Br_2$. *B.* Aus 4-Oxy-propiophenon mit Bromwasser in Alkohol (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] **43**, 88). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

[*a*-Brom-äthyl]-[3.5-dibrom-4-methoxy-phenyl]-keton, 3.5.*a*-Tribrom-4-methoxy-propiophenon $C_{10}H_9O_2Br_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Brom-anethol-dibromid (Bd. VI, S. 501) und konz. Salpetersäure (HOERING, *B.* **37**, 1549). Aus 2.6-Dibrom-anethol-dibromid (Bd. VI, S. 501) und konz. Salpetersäure (D: 1,48) (H.). Aus 2.6.4²-Tribrom-anethol (Bd. VI, S. 570) bei Gegenwart von HBr-Dampf durch Sauerstoffaufnahme (H.). — Nädelchen (aus Petroläther). F: 101°. Zeigt starke Chemiluminescenz. — Gibt mit Chromsäure 3.5-Dibrom-4-methoxy-benzoesäure. Wird durch Brom nicht angegriffen.

[*a*-Brom-äthyl]-[3.x-dibrom-4-methoxy-phenyl]-keton, 3.x.*a*-Tribrom-4-methoxy-propiophenon $C_{10}H_9O_2Br_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 10 g des bei 113—114° schmelzenden 2.x-Dibrom-anethol-dibromid (Bd. VI, S. 502) mit (2 Mol.-Gew.) CrO_3, gelöst in Eisessig (HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] **52**, 205). — Gelbes, amorphes Pulver (aus Äther + Alkohol). F: 135° (H., v. GÜ.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Petroläther (H., v. GÜ.). Bei tagelangem Kochen mit $KMnO_4$ entsteht eine bei 85° schmelzende Säure $C_{10}H_8O_4Br_2$ (?) (H., v. GÜ.). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180° 2.5-Dimethyl-3.6-bis-[3.x-dibrom-4-methoxy-phenyl]-pyrazin-dihydrid (Syst. No. 3539) (H., v. GÜ.; vgl. GABRIEL, *B.* **41**, 1147). Beim Kochen mit Anilin erhält man eine Verbindung $C_{28}H_{27}O_2N_3$ oder $C_{50}H_{47}O_4N_5$ (s. bei Anilin, Syst. No. 1598) (H., v. GÜ.).

[*a.a*-Dibrom-äthyl]-[3-brom-4 methoxy-phenyl]-keton, 3.*a.a*-Tribrom-4-methoxy-propiophenon $C_{10}H_9O_2Br_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CBr_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Bromieren von 4-Methoxy-propiophenon (HELL, HOLLENBERG, *B.* **29**, 687). Durch Bromieren von 3.*a*-Dibrom-4-methoxy-propiophenon (BREUNINGER; vgl. HE., HO.). Aus 3-Brom-4-methoxy-

1^1-äthoxy-1-propenyl-benzol (Bd. VI, S. 961) mit Brom (HE., Ho.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103,5° (HE., Ho.), 102,5° (B.).

[α.β-Dibrom-äthyl]-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-keton, 3.α.β-Tribrom-4-methoxy-propiophenon $C_{10}H_9O_2Br_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Eintragen von 21,6 g CrO_3, gelöst in Eisessig, in mit Eisessig verriebenes Bromesdragoldibromid $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2Br$ (Bd. VI, S. 501); man erwärmt schließlich auf 100° und gießt dann in 6—8 Tle. Wasser (HELL, GAAB, *B.* **29**, 346). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 103,5°. — Zerfällt bei längerem Kochen mit $KMnO_4$-Lösung in CO_2 und 3-Brom-4-methoxy-benzoesäure. Beim Kochen mit Zinkstaub und Alkohol entsteht eine bei 82—83° schmelzende Verbindung. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak entsteht die Verbindung $[CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot CH(NH_2)\cdot CH_2]_2NH$ (Syst. No. 1877). Einw. von Kaliumacetat in Alkohol: H., G.

[α-Nitro-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim, α-Nitro-4-methoxy-propiophenon-oxim $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(NO_2)\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Anethol-pseudonitrosit (Bd. VI, S. 569) mit Alkohol (WIELAND, *A.* **329**, 262). — Farblose Nadeln (aus Benzol-Gasolin). F: 87°. Leicht löslich. — Wird durch Lösen in Alkalien und Wiederausfällen mit Säuren in Methyl-[4-methoxy-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4637) verwandelt. Beim Kochen mit Säuren wird Hydroxylamin abgespalten.

[α-Brom-äthyl]-[3-brom-x-nitro-4-methoxy-phenyl]-keton, 3.α-Dibrom-x-nitro-4-methoxy-propiophenon $C_{10}H_9O_4NBr_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2Br(NO_2)\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.α-Dibrom-4-methoxy-propiophenon und konz. Salpetersäure (D: 1,48) bei 10—12-stdg. Stehen in der Kälte (HOERING, *B.* **37**, 1548). — Gelbliche Nadeln (aus heißem Ligroin). F: 92°.

Äthyl-[x.x-dinitro-4-oxy-phenyl]-keton, x.x-Dinitro-4-oxy-propiophenon $C_9H_8O_6N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-propiophenon und rauchender Salpetersäure (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] **43**, 89). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 180°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther.

3. ***1^2-Oxy-1^1-oxo-1-propyl-benzol, [α-Oxy-äthyl]-phenyl-keton, β-Oxy-α-oxo-α-phenyl-propan, α-Oxy-propiophenon, Methyl-benzoyl-carbinol*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ (s. auch No. 5).

[α-Acetoxy-äthyl]-phenyl-keton, α-Acetoxy-propiophenon, [Methyl-benzoyl-carbin]-acetat $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-propiophenon und Kaliumacetat (COLLET, *C. r.* **125**, 354). — Gelbliches, aromatisch riechendes Öl. Kp_{20}: 158—160°. D: 1,11. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Alkohol.

[α-Oxy-äthyl]-[4-brom-phenyl]-keton, 4-Brom-α-oxy-propiophenon, Methyl-[4-brom-benzoyl]-carbinol $C_9H_9O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.α-Dibrom-propiophenon bei Einw. von alkoh. Kali neben Methyl-[4-brom-phenyl]-diketon und 4-Brom-propiophenon (KOHLER, *Am.* **41**, 425). Aus 4-Brom-α-acetoxy-propiophenon (s. u.) durch Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ (K.). — Gelbes Öl. Kp_{16}: 169°.

[α-Acetoxy-äthyl]-[4-brom-phenyl]-keton, 4-Brom-α-acetoxy-propiophenon, [Methyl-(4-brom-benzoyl)-carbin]-acetat $C_{11}H_{11}O_3Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.α-Dibrom-propiophenon bei 2-stdg. Kochen mit geschmolzenem Kaliumacetat in absol. Alkohol (KOHLER, *Am.* **41**, 425). — Stark viscose Flüssigkeit. Kp_{16}: 183—185°. — Wird durch $KMnO_4$ leicht oxydiert.

[α-Rhodan-äthyl]-phenyl-keton, α-Rhodan-propiophenon $C_{10}H_9ONS = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. COLLET, *Bl.* [3] **17**, 76. — *B.* Beim Erwärmen von α-Brom-propiophenon mit einer alkoh. Lösung von Rhodankalium (PAMPEL, G. SCHMIDT, *B.* **19**, 2897). — Flüssig.

4. ***1^3-Oxy-1^1-oxo-1-propyl-benzol, [β-Oxy-äthyl]-phenyl-keton, γ-Oxy-α-oxo-α-phenyl-propan, β-Oxy-propiophenon, β-Benzoyl-äthylalkohol, Phenacylcarbinol*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (s. auch No. 5).

[β-Äthoxy-äthyl]-phenyl-keton, β-Äthoxy-propiophenon $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Vinyl-phenyl-keton mit Alkohol und etwas Salzsäure (KOHLER, *Am.* **42**, 388). — Farblose, im Kältegemisch erstarrende Flüssigkeit. F: etwa 12°. Kp_{18}: 135°.

[β-Äthoxy-äthyl]-4-[brom-phenyl]-keton, 4-Brom-β-äthoxy-propiophenon $C_{11}H_{13}O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.α.β-Tribrom-propiophenon mittels KI in siedendem Alkohol (KOHLER, *Am.* **42**, 392). — Platten (aus Alkohol). F: 54°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther.

5. ***Derivat von α- oder von β-Oxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (s. auch No. 3 und 4).

Bis-[α oder β-benzoyl-äthyl]-seleniddichlorid, („Dichlorselenopropiophenon") $C_{18}H_{18}O_2Cl_2Se$ = $[C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)-]_2SeCl_2$ oder $(C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Beim vorsichtigen Erwärmen eines Gemisches von $SeCl_4$ und Propiophenon in Äther bis zur Entwicklung von HCl (Kunckell, Zimmermann, *A.* **314**, 289). — Nadeln. F: 124°. Leicht löslich in Alkohol. Sehr leicht zersetzlich.

6. ***2-Oxy-1²-oxo-1-propyl-benzol, Methyl-[2-oxy-benzyl]-keton, β-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-propan, o-Acetonyl-phenol, 2-Oxy-phenylaceton*** $C_9H_{10}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[5-nitro-2-oxy-benzyl]-keton, 5-Nitro-2-oxy-phenylaceton $C_9H_9O_4N$ = $HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Natrium-nitromalondialdehyd in Wasser mittels Acetonylaceton in Gegenwart von NaOH oder Piperidin (Hale, Robertson, *Am.* **39**, 685). — Farblose Prismen (aus Eisessig). F: 188,5° (korr.). Leicht löslich in Aceton, löslich in Schwefelkohlenstoff, heißem Alkohol, Chloroform, schwer in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, siedendem Wasser, unlöslich in Äther, Ligroin, kaltem Wasser. — Bei der Kondensation mit Nitromalondialdehyd bei Gegenwart von viel überschüssiger Natronlauge entsteht 5.5'-Dinitro-2.2'-dioxy-diphenyl. — $NaC_9H_8O_4N + 2H_2O$. Hellgelbe Plättchen, die beim Entwässern dunkelrot werden.

Methyl-[5-nitro-2-methoxy-benzyl]-keton, 5-Nitro-2-methoxy-phenylaceton $C_{10}H_{11}O_4N$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf das Natriumsalz des Methyl-[5-nitro-2-oxy-benzyl]-ketons in siedendem Alkohol (H., R., *Am.* **39**, 686). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 60° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton, Chloroform, Alkohol, ziemlich in heißem Ligroin, unlöslich in Wasser. — Geht bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in 5-Nitro-2-methoxy-benzoesäure über.

Methyl-[5-nitro-2-äthoxy-benzyl]-keton, 5-Nitro-2-äthoxy-phenylaceton $C_{11}H_{13}O_4N$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei Einw. von Äthyljodid auf das Natriumsalz des Methyl-[5-nitro-2-oxy-benzyl]-ketons (H., R., *Am.* **39**, 687). — Farblose Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 70,5° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, ziemlich in heißem Ligroin; unlöslich in Wasser.

Methyl-[5-nitro-2-äthoxy-benzyl]-ketoxim $C_{11}H_{14}O_4N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Man neutralisiert eine konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit K_2CO_3-Lösung und versetzt sie mit einer alkoh. Lösung von Methyl-[5-nitro-2-äthoxy-benzyl]-keton (H., R., *Am.* **39**, 688). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, löslich in heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

Methyl-[3.5-dinitro-2-oxy-benzyl]-keton, 3.5-Dinitro-2-oxy-phenylaceton $C_9H_8O_6N_2$ = $HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Methyl-[5-nitro-2-oxy-benzyl]-keton mit Salpetersäure (D: 1,4) (H., R., *Am.* **39**, 688). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 121° (korr.). Leicht löslich in heißem Benzol, heißem Alkohol, Chloroform, Aceton, Essigester, ziemlich in Äther, Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin.

Methyl-[3.5-dinitro-2-äthoxy-benzyl]-keton, 3.5-Dinitro-2-äthoxy-phenylaceton $C_{11}H_{12}O_6N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Natriumsalz des Methyl-[3.5-dinitro-2-oxy-benzyl]-ketons in siedendem Äther (H., R., *Am.* **39**, 689). — Prismen (aus Ligroin). F: 118,5° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, ziemlich in Chloroform, Benzol, Äther, unlöslich in kaltem Ligroin, Wasser.

7. ***3-Oxy-1²-oxo-1-propyl-benzol, Methyl-[3-oxy-benzyl]-keton, β-Oxo-α-[3-oxy-phenyl]-propan, m-Acetonyl-phenol, 3-Oxy-phenylaceton*** $C_9H_{10}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[3-methoxy-benzyl]-keton, m-Acetonyl-anisol, 3-Methoxy-phenylaceton $C_{10}H_{12}O_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von HgO und Jod auf β-[3-Methoxy-phenyl]-propylen (Béhal, Tiffeneau, *Bl.* [4] **3**, 317). — Kp: 258—260°. D⁰: 1,0812. — Geht unter dem Einfluß von Jod und Natronlauge in 3-Methoxy-phenylessigsäure und Jodoform über. Wird durch CrO_3 zu 3-Methoxy-benzoesäure oxydiert. — Das Semicarbazon schmilzt bei 175°.

8. ***4-Oxy-1²-oxo-1-propyl-benzol, Methyl-[4-oxy-benzyl]-keton, β-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-propan, p-Acetonyl-phenol, 4-Oxy-phenylaceton*** $C_9H_{10}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[4-methoxy-benzyl]-keton, Methyl-anisyl-keton, p-Acetonyl-anisol, 4-Methoxy-phenylaceton („Anisylaceton") $C_{10}H_{12}O_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzollösung bestimmt (Balbiano, *R. A. L.* [5] **17** II, 267). — *V.* Im chinesischen Badianöl (Sternanisöl) (Tardy, *Bl.* [3] **27**, 990). — *B.* Man lagert an p-Isopropenyl-anisol (Bd. VI, S. 573) mittels Jods und Quecksilberoxyds IOH an und läßt

auf das entstandene Jodhydrin $AgNO_3$ oder HgO einwirken (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **132**, 562; **141**, 597; *Bl.* [4] **3**, 320). Durch Destillation des bei der Einw. von konz. $AgNO_3$-Lösung auf 1³-Jod-4.1²-dimethoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 928) entstehenden Salpetersäureesters im Vakuum unter Abspaltung von HNO_3 und Verseifung (DAUFRESNE, *C. r.* **145**, 877; *Bl.* [4] **3**. 329; *A. ch.* [8] **13**, 429). Durch Einw. von 20%iger Schwefelsäure auf das aus 1³-Jod-4.1²-dimethoxy-1-propyl-benzol und alkoh. Kali erhältliche 4.1²-Dimethoxy-1-propenyl-benzol oder 4.1²-Dimethoxy-1-allyl-benzol (Bd. VI, S. 968) (DAU., *C. r.* **145**, 877; *Bl.* [4] **3**, 328; *A. ch.* [8] **13**, 428). Aus α-Anetholglykol (Bd. VI, S. 1123) durch Kochen mit 20%iger Schwefelsäure (BA., *R. A. L.* [5] **17** II, 264; **20** II, 249; **22** II, 93). Aus β-Anetholglykol (Bd. VI, S. 1123) durch Kochen mit 20%iger Schwefelsäure (TIFFENEAU, DAUFRESNE, *C. r.* **144**, 1356; BA., *R. A. L.* [5] **17** II, 262; **20** II. 249; **22** II, 94) neben geringen Mengen einer Verbindung $C_{20}H_{24}O_4$ (Syst. No. 2721) (BA., *R. A. L.* [5] **17** II, 261; **22** II, 94). Aus β-Anetholglykol durch Erhitzen mit etwas $ZnCl_2$ auf 130–140° (BA., PAOLINI, *G.* **36** I, 293; BA., *R. A. L.* [5] **20** II, 249; **22** II, 93). Aus Anetholoxyd $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{-}CH\cdot CH_3$ (mit O-Brücke zwischen den beiden CH) (Syst. No. 2384) durch Erhitzen für sich auf 220° oder mit verd. Mineralsäuren (HOERING, *B.* **38**, 2299, 3480; D. R. P. 174496; *C.* **1906** II, 1223). Aus der Verbindung $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH\cdot C(CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (mit O-Brücke zwischen CH und C) (Syst. No. 2619) durch Verseifung und CO_2-Abspaltung (DARZENS, *C. r.* **142**, 215). Das Oxim (s. u.) entsteht durch Reduktion von 1²-Nitro-4-methoxy-1-[propen-(1¹)-yl]-benzol (Bd. VI, S. 570) mit Zinkstaub und Essigsäure; man zerlegt das Oxim durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, H. MÜLLER, *A.* **332**, 323). — Öl von anisartigem Geruch (BÉ., TI., *C. r.* **132**, 562). Erstarrt nicht bei –15° (BA., *R. A. L.* [5] **17** II, 262). Kp: 261–265° (TA.), 264° (BÉ., TI., *C. r.* **132**, 562), 267–269° (korr.) (H., *B.* **38**, 3480; D. R. P. 174496; *C.* **1906** II, 1223); Kp_{14}: 141–142°; Kp_{10}: 136–137° (BA., *R. A. L.* [5] **17** II, 262, 265); Kp_{12}: 136–138° (H., *B.* **38**, 3480; D. R. P. 174496). D: 1,07 (W., H. M.); D_{17}^{17}: 1,0707 (H., *B.* **38**, 3480; D. R. P. 174496). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (W., H. M.). In Wasser merklich löslich (W., H. M.), löslich in Alkohol und Äther (BA., P., *G.* **36** I, 294). n_D^{20}: 1,5253 (W., H. M.). — Liefert bei der Oxydation mit feuchtem Silberoxyd Anissäure (TA.). Gibt mit alkal. Bromlösung Bromoform und Anissäure (BÉ., TI., *C. r.* **132**, 563) und 4-Methoxy-phenylessigsäure (W., H. M.). Liefert bei der Einw. von Jod und Kalilauge Jodoform und 4-Methoxy-phenylessigsäure (TI., DAU., *C. r.* **144**, 1356).

Methyl-[4-äthoxy-benzyl]-keton, p-Acetonyl-phenetol, 4-Äthoxy-phenylaceton $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man lagert an p-Isopropenyl-phenetol (Bd. VI, S. 573) mittels Jods und gelben Quecksilberoxyds IOH an und läßt auf das entstandene Jodhydrin $AgNO_3$ oder HgO einwirken (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 597; *Bl.* [4] **3**, 321). — Kp: 270–272°.

Methyl-[4-methoxy-benzyl]-ketoxim, Methyl-anisyl-ketoxim, [4-Methoxy-phenyl]-acetoxim $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 1²-Nitro-4-methoxy-1-[propen-(1¹)-yl]-benzol durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (WALLACH, H. MÜLLER, *A.* **332**, 314, 322; vgl. TÖNNIES, *B.* **20**, 2983). Aus 4-Methoxy-phenylaceton mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Sodalösung (HOERING, *B.* **38**, 3480; vgl. W., H. M., *A.* **332**, 324). Das zunächst erhaltene Produkt zeigt den Schmelzpunkt 58–64° und läßt sich durch Petroläther (vom Siedepunkt 27–35°) in ein hochschmelzendes und ein niedrigschmelzendes Oxim zerlegen.

a) Hochschmelzende Form. Nadeln. F: 78–79°. Schwer löslich in Petroläther (vom Siedepunkt 27–35°) (H.).

b) Niedrigschmelzende Form. Krystalle. F: 61–62°. Löslich in Petroläther (vom Siedepunkt 27–35°) (H.).

Methyl-[4-methoxy-benzyl]-keton-semicarbazon, Methyl-anisyl-keton-semicarbazon, [4-Methoxy-phenyl]-aceton-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-phenylaceton mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in verd. Alkohol (BALBIANO, PAOLINI, *G.* **36** I, 294; BA., *R. A. L.* [5] **17** II, 263, 265). — Blättchen (aus Alkohol oder Methylalkohol). Schmilzt in offener Capillare bei 175–176° (BA.), 175° (WALLACH, H. MÜLLER, *A.* **332**, 324; TIFFENEAU, DAUFRESNE, *C. r.* **144**, 1356), auf einem MAQUENNEschem Block oder einem Quecksilberbade bei 182° (BÉHAL, T., *C. r.* **141**, 597; *Bl.* [4] **3**, 320; T., Privatmitt.). Unlöslich in Wasser, löslich in allen organischen Solvenzien (BA., P.).

Nitromethyl-[4-methoxy-benzyl]-keton, Nitromethyl-anisyl-keton, α'-Nitro-α-[4-methoxy-phenyl]-aceton $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus dem zugehörigen Oxim (s. u.) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (RIMINI, *G.* **34** II, 285). — Weiße Schuppen (aus Alkohol). F: 89°. — Wird in wäßr.-alkal. Lösung durch $KMnO_4$ zu Anissäure und 4-Methoxy-phenylessigsäure oxydiert. Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol zu Aminomethyl-anisyl-keton reduziert.

Oxim, Esdragol-β-nitrosit $C_{10}H_{12}O_4N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Aus dem Esdragol-α-nitrosit (Bd. VI, S. 572) beim Kochen mit absol. Alkohol (RIMINI, *G.* **34** II, 284). — Weiße Krystalle (aus Benzol). F: 112°. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Nitromethyl-anisyl-keton und Hydroxylamin.

9. ***1¹-Oxy-1²-oxo-1-propyl-benzol, Methyl-[α-oxy-benzyl]-keton, α-Oxy-β-oxo-α-phenyl-propan, Phenyl-acetyl-carbinol, α-Oxy-α-phenyl-aceton*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Acetat entsteht beim Kochen von Methyl-[α-brom-benzyl]-keton mit trocknem Kaliumacetat und absol. Alkohol; man verseift das Acetat durch Kochen mit Wasser und $BaCO_3$ (CARAPELLE, *G.* **33** II, 262). Aus Methylmagnesiumjodid und dl-Mandelsäureamid in Äther (WREN, *Soc.* **95**, 1592). — Gelbliches Öl von angenehmem Geruch (C.). Kp_{40}: 135° (C.); Kp_{23}: 138—140° (W.). Mischbar mit organischen Flüssigkeiten (W.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (C.; W.).

Methyl-[α-acetoxy-benzyl]-keton, [Phenyl-acetyl-carbin]-acetat $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei Phenyl-acetyl-carbinol. — Hellgelbes Öl von angenehmem Geruch. Kp_{40}: 165—170° (CARAPELLE, *G.* **33** II, 262).

Methyl-[α-oxy-benzyl]-keton-semicarbazon, α-Oxy-α-phenyl-aceton-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Weißes amorphes Pulver (aus Toluol). F: 194°; schwer löslich in siedendem Toluol, Benzol, Äther, Chloroform, Aceton, ziemlich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig (WREN, *Soc.* **95**, 1593).

10. ***4-Oxy-1³-oxo-1-propyl-benzol, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-propan, p-Oxy-hydrozimtaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$.

p-Methoxy-hydrozimtaldehyd[1] $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Durch Destillieren von Anisyläthylenoxyd (Esdragoloxyd) $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH—CH_2$ (über O verbrückt) (Syst. No. 2384) unter normalem Druck oder durch Einw. von Natriumdisulfit auf dasselbe (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 662). — Kp: 263—265° (F., T.). — Wird durch Silberoxyd in alkal. Lösung zu p-Methoxy-hydrozimtsäure oxydiert (T., DAUFRESNE, *C. r.* **144**, 1356 Anm.; D., *C. r.* **145**, 876; *Bl.* [4] **3**, 326; *A. ch.* [8] **13**, 423).

p-Methoxy-hydrozimtaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 184° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 662).

11. ***1¹-Oxy-1³-oxo-1-propyl-benzol, α-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-propan, β-Oxy-hydrozimtaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$.

2-Nitro-β-oxy-hydrozimtaldehyd („o-Nitro-phenylmilchsäurealdehyd") $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$.

Verbindung mit Acetaldehyd $C_{11}H_{13}O_5N = C_9H_9O_4N + C_2H_4O$. *B.* Entsteht, wenn man in ein durch Eis gekühltes Gemisch von Acetaldehyd und o-Nitro-benzaldehyd sehr vorsichtig 2%ige Natronlauge eintropfen läßt, bis die alkal. Reaktion 5 Minuten bestehen bleibt; dann wird der überschüssige Aldehyd durch einen Luftstrom entfernt, das abgeschiedene, krystallinisch gewordene Produkt auf porösem Ton abgesogen und aus Äther umkrystallisiert (BAEYER, DREWSEN, *B.* **16**, 2205; vgl. B., D., *B.* **15**, 2861). Aus o-Nitro-benzaldehyd und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Acetaldehyd durch Alkali bei Gegenwart von etwas Methylalkohol (MÖHLAU, ADAM, *C.* **1907** I, 107). — Prismen. Monoklin (HAUSHOFER, *B.* **16**, 2205). Erweicht bei 120° und schmilzt bei 125° unter Abgabe von Aldehyd (B., D.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform (B., D.). — Die wäßr. Lösung verliert bei 40—50° Acetaldehyd (B., D.). Wird von Silberoxyd zu β-Oxy-β-[2-nitro-phenyl]-propionsäure oxydiert (B., D.). Mit Alkalien entsteht Indigo (B., D.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid o-Nitro-zimtaldehyd (B., D.).

3-Nitro-β-oxy-hydrozimtaldehyd („m-Nitro-phenylmilchsäurealdehyd") $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$.

Verbindung mit Acetaldehyd $C_{11}H_{13}O_5N = C_9H_9O_4N + C_2H_4O$. *B.* Entsteht aus m-Nitro-benzaldehyd, Acetaldehyd und verd. Natronlauge wie das o-Nitroderivat (GÖHRING, *B.* **18**, 720). Aus m-Nitro-benzaldehyd und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Acetaldehyd durch Alkali bei Gegenwart von etwas Methylalkohol (MÖHLAU, ADAM, *C.* **1907** I, 107). — Nadeln (aus Äther). Unlöslich in kaltem Wasser, leichter in Äther, schwer löslich in Alkohol (G.). — Zersetzt sich bei 100° unter Abgabe von Acetaldehyd (G.). Liefert beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Essigsäureanhydrid m-Nitro-zimtaldehyd (G.).

---

[1]) Als p-Methoxy-hydrozimtaldehyd wurde von BALBIANO (*G.* **36** I, 293; *R. A. L.* [5] **17** II, 259) im Gegensatz zu TIFFENEAU (*C. r.* **144**, 1356) eine Verbindung aufgefaßt, die nach neueren, nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten BALBIANOS (*R. A. L.* [5] **20** II, 249; **22** II, 94) in Übereinstimmung mit TIFFENEAU als Methyl-anisyl-keton $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ anzusehen ist. Vgl. S. 106 unter No. 8.

4-Nitro-β-oxy-hydrozimtaldehyd („p-Nitro-phenylmilchsäurealdehyd") $C_9H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$.

Verbindung mit Acetaldehyd $C_{11}H_{13}O_5N = C_9H_9O_4N + C_2H_4O$. *B.* Entsteht beim Eintröpfeln einer 2%igen Natronlauge in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von p-Nitro-benzaldehyd und Acetaldehyd, bis zur bleibenden alkal. Reaktion (Göhring, *B.* **18**, 372). — Prismen (aus Äther). Schmilzt unter Abgabe von Acetaldehyd bei etwa 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther usw. — Wird von Ag_2O in β-Oxy-β-[4-nitro-phenyl]-propionsäure übergeführt. Mit $KMnO_4$ entsteht p-Nitro-benzoesäure. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser oder Essigsäureanhydrid in Acetaldehyd und p-Nitro-zimtaldehyd.

5-Chlor-2-nitro-β-oxy-hydrozimtaldehyd („5-Chlor-2-nitro-phenylmilchsäurealdehyd") $C_9H_8O_4NCl = O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$.

Verbindung mit Acetaldehyd $C_{11}H_{12}O_5NCl = C_9H_8O_4NCl + C_2H_4O$. *B.* Aus 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd mit Acetaldehyd und 6%iger Natronlauge in der Kälte (Eichengrün, Einhorn, *A.* **262**, 166). — Flüssig. — Wird von NaClO in [5-Chlor-2-nitro-phenyl]-glycidsäure $O_2N\cdot C_6H_3Cl\cdot CH\!\!-\!\!CH\cdot CO_2H$ (mit O-Brücke) (Syst. No. 2576) übergeführt (Eich., Ein.; Ein., Gernsheim, *A.* **284**, 140). Gibt mit Ag_2O β-Oxy-β-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure (Syst. No. 1073) (Eich., Ein.; Ein., G.).

5-Brom-2-nitro-β-oxy-hydrozimtaldehyd („5-Brom-2-nitro-phenylmilchsäurealdehyd") $C_9H_8O_4NBr = O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CHO$.

Verbindung mit Acetaldehyd $C_{11}H_{12}O_5NBr = C_9H_8O_4NBr + C_2H_4O$. *B.* Entsteht bei allmählichem Eintröpfeln von 6%iger Natronlauge in die Lösung von 5-Brom-2-nitrobenzaldehyd in Acetaldehyd unter Kühlung bis die alkalische Reaktion mindestens 10 Minuten bestehen bleibt; man verjagt den überschüssigen Acetaldehyd durch einen Luftstrom, fällt mit Wasser und läßt 12 Stdn. stehen, wobei man das Wasser einige Male erneuert (Einhorn, Gernsheim, *A.* **284**, 150). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Verliert bei 87° den Aldehyd und schmilzt dann bei 92—93°. In den gebräuchlichen Solvenzien leicht löslich, schwerer in Ligroin. — Wird von NaOCl in [5-Brom-2-nitro-phenyl]-glycidsäure $O_2N\cdot C_6H_3Br\cdot CH\!\!-\!\!CH\cdot CO_2H$ (mit O-Brücke) übergeführt. Gibt mit Silberoxyd β-Oxy-β-[5-brom-2-nitro-phenyl]-propionsäure. Liefert mit Natronlauge 5.5'-Dibrom-indigo.

β-p-Tolylsulfon-hydrozimtaldehyd $C_{16}H_{16}O_3S = C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus Zimtaldehyd und Toluol-sulfinsäure-(4) durch Kochen mit Alkohol oder Wasser (Reimer, *Bryn Mawr College Monographs* **1**, Nr. 2, S. 8; Kohler, R., *Am.* **31**, 169). — Weiße Kügelchen (aus Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht β-p-Tolylsulfon-hydrozimtsäure. Gibt eine Kaliumdisulfitverbindung, aus der durch verd. Alkalien der Aldehyd unverändert regeneriert werden kann. Vereinigt sich noch mit 1 Mol.-Gew. Toluol-sulfinsäure-(4) in Äther zu der Verbindung $C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_7H_7)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot SO_2\cdot C_7H_7$ (Syst. No. 1510), welche durch starke Sodalösung in Toluol-sulfinsäure-(4) und β-[p-Tolylsulfon]-hydrozimtaldehyd gespalten wird.

12. *1-Propyliden-cyclohexadien-(2.5)-ol-(3)-on-(4)* $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot CH_2\cdot CH{:}C{<}^{CH:C(OH)}_{CH=\!=CH}{>}CO$.

Methyläther des 5.1²-Dibrom-1-propyliden-cyclohexadien-(2.5)-ol-(3)-ons-(4) $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH{:}C{<}^{CH:C(O\cdot CH_3)}_{CH=\!=CBr}{>}CO$. *B.* Durch Einw. einer 10%igen wäßr. Natriumacetatlösung auf eine Lösung von 5.1¹.1²-Tribrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 922) in Äther (Zincke, Hahn, *A.* **329**, 13). — Gelbe Prismen und Säulen, die gegen 140° unter Dunkelfärbung zusammensintern und sich bei steigender Temperatur immer mehr zersetzen. In Chloroform, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig unter Veränderung leicht löslich, schwer in Äther und Benzin. — Wird von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) zu 5-Brom-4-oxy-3-methoxy-1-propenyl-benzol (Bd. VI, S. 959) reduziert. Gibt mit HBr in Eisessig 5.1¹.1²-Tribrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol. Geht an feuchter Luft in 5.1²-Dibrom-4.1¹-dioxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 1121) über. Reagiert mit Methylalkohol unter Bildung von 5.1²-Dibrom-4-oxy-3.1¹-dimethoxy-1-propyl-benzol.

Methyläther des 2.5.1²-Tribrom-1-propyliden-cyclohexadien-(2.5)-ol-(3)-ons-(4) $C_{10}H_9O_2Br_3 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH{:}C{<}^{CBr:C(O\cdot CH_3)}_{CH=\!=CBr}{>}CO$. *B.* Beim Schütteln einer äther. Lösung von 2.5.1¹.1²-Tetrabrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 923) mit 10%iger Natriumacetatlösung (Z., H., *A.* **329**, 23). — Gelbe Täfelchen (aus Benzol + Benzin). Zersetzt sich von etwa 175° ab und ist bei 200° unter Dunkelfärbung zum größten Teile

geschmolzen. Verhält sich analog dem Methyläther des 5.1[2]-Dibrom-1-propyliden-cyclohexadien-(2.5)-ol-(3)-ons-(4) (S. 109).

Verbindung $(C_{10}H_9O_2Br_3)_x$. *B.* Aus dem Methyläther des 2.5.1[2]-Tribrom-1-propyliden-cyclohexadien-(2.5)-ol-(3)-ons-(4) durch Einw. von Aceton (Z., H., *A.* **329**, 24). — Farblos. Unlöslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, Eisessig, Äther und Aceton, löslich in Chloroform und heißem Benzin.

Methyläther des 2.5.6.1[2]-Tetrabrom-1-propyliden-cyclohexadien-(2.5)-ol-(3)-ons-(4) $C_{10}H_8O_2Br_4 = CH_3\cdot CHBr\cdot CH:C<\begin{matrix}CBr:C(O\cdot CH_3)\\CBr{=\!=\!=}CBr\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 2.5.6.1[1].1[2]-Pentabrom-4-oxy-3-methoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 924) in Äther + Petroläther durch vorsichtige Behandlung mit 5%iger Natriumacetatlösung (Z., H., *A.* **329**, 32). — Gelbe Krystalle (aus Benzol oder Benzol + Benzin), die bei steigender Temperatur allmählich zusammensintern und nicht unzersetzt schmelzen. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, weniger in Alkohol, Äther und Benzin.

13. *4-Oxy-1[2]-oxo-1-isopropyl-benzol, α-Oxo-β-[4-oxy-phenyl]-propan, p-Oxy-hydratropaaldehyd* $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$.

Methyläther $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_3H_5O$.

Oxoform, α-Oxo-β-[4-methoxy-phenyl]-propan, p-Methoxy-hydratropaaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen der essigsauren Lösung des Anetholdibromids (Bd. VI, S. 500) mit Zinkacetat (TIFFENEAU, DAUFRESNE, *C. r.* **144**, 1355). Aus Anethol (Bd. VI, S. 566) (100 g) durch Oxydation mit Jod (172 g) und gelbem Quecksilberoxyd (150 g) in äther. Lösung (BOUGAULT, *C. r.* **130**, 1766; **131**, 44; *Bl.* [3] **25**, 447; *A. ch.* [7] **25**, 515). Man lagert an p-Isopropenyl-anisol (Bd. VI, S. 573) mittels HgO und Jod IOH an, läßt auf das erhaltene Jodhydrin KOH einwirken und destilliert das Reaktionsprodukt unter gewöhnlichem Druck (BÉHAL, T., *C. r.* **141**, 597; *Bl.* [4] **3**, 319). Durch Einw. einer konz. $AgNO_3$-Lösung auf 1[2]-Jod-4-methoxy-1[1]-äthoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 927) in Gegenwart von Äther (TIFFENEAU, *C. r.* **145**, 595; *Bl.* [4] **1**, 1212). Aus α-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen (Enolform des p-Methoxy-hydratropaaldehyds, s. u.) durch Destillation unter gewöhnlichem Druck oder durch Einw. verd. Säuren, langsam auch beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure (T., D., *C. r.* **144**, 926; **145**, 630). Durch Einw. von verd. Säuren auf α-Methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen (Bd. VI, S. 969) und α-Äthoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen (Bd. VI, S. 969) (T., *C. r.* **145**, 595; *Bl.* [4] **1**, 1212). — Farblose, geruchlose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Kp: 255—256° (korr.) (BOU.); Kp_{15}: 135° (BÉ., T.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (BOU.). D^{15}: 1,069 (BOU.). Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (BOU.). Verwandelt sich beim Aufbewahren in ein Polymeres vom Schmelzpunkt 103—104° (s. u.) (BÉ., T.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Silberlösung p-Methoxy-hydratropasäure (BOU.). Wird von CrO_3 zu p-Methoxy-acetophenon oxydiert (BOU.). Liefert mit NH_3 ein unbeständiges, krystallisiertes Additionsprodukt (BOU.). Wird durch starke Säuren und konz. Alkalilaugen verharzt (BOU.).

Enol-Form, α-Oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(CH_3):CH\cdot OH$. *B.* Durch aufeinanderfolgende Einw. von alkoh. Kaliumacetatlösung und alkoh. Kalilauge auf Esdragoldibromid (Bd. VI, S. 501) (TIFFENEAU, DAUFRESNE, *C. r.* **144**, 926; **145**, 629). — Krystalle (aus Benzol). F: 79°. Kp_{14}: 154—155°. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Wasser, beständig in neutralen und alkal. Flüssigkeiten in der Hitze. — Geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck oder unter dem Einfluß von verd. Säuren, langsam auch im Vakuum über Schwefelsäure, in p-Methoxy-hydratropaaldehyd (s. o.) über. Reduziert $KMnO_4$ sofort in der Kälte. Fixiert 2 Atome Brom. Verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit. Liefert mit Dimethylsulfat in Gegenwart von Natriummethylat α-Methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen (Bd. VI, S. 969), mit Essigsäureanhydrid α-Acetoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen. Reagiert nicht mit Phenylisocyanat.

Polymerer p-Methoxy-hydratropaaldehyd $(C_{10}H_{12}O_2)_x$. *B.* Beim Aufbewahren des monomeren Aldehyds (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 319). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 103—104°. Regeneriert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck den monomeren Aldehyd.

p-Methoxy-hydratropaaldehyd-schwefligsaures Natrium $C_{10}H_{13}O_5SNa = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. Krystalle (aus Wasser). Sehr beständig (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 517).

p-Methoxy-hydratropaaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus p-Methoxy-hydratropaaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in Alkohol

(BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 518). — Krystalle (aus Äther). F: 96°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

p-Methoxy-hydratropaaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$.

a) Semicarbazon vom Schmelzpunkt 135°. *B.* p-Methoxy-hydratropaaldehyd liefert bei der Überführung in das Semicarbazon ein Gemisch zweier Isomerer, das durch Benzol zerlegt werden kann; beim Ausziehen mit Benzol verbleibt das darin weniger lösliche Semicarbazon vom Schmelzpunkt 207—208°, aus der Benzollösung krystallisiert das leichter lösliche Semicarbazon vom Schmelzpunkt 135° (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 319). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (korr.) (BALBIANO, PAOLINI, *G.* **36** I, 294), 135° (BÉ., T.). Unlöslich in Wasser, löslich in allen organischen Solvenzien (BA., P.).

b) Semicarbazon vom Schmelzpunkt 207—208°. *B.* s. o. bei dem Semicarbazon vom Schmelzpunkt 135°. — Krystalle (aus Benzol). F: 207—208° (MAQUENNEscher Block); schwer löslich in Benzol (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 319).

14. ***5-Oxy-2¹-oxo-1-methyl-2-äthyl-benzol, Methyl-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-keton, 4-Acetyl-m-kresol, 4-Aceto-m-kresol, 4-Oxy-2-methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus m-Kresol und Acetylchlorid in Gegenwart von sublimiertem Eisenchlorid (NENCKI, STOEBER, *B.* **30**, 1770). Bei mehrwöchigem Stehen eines Gemisches von m-Kresol, Acetylchlorid und $ZnCl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). — Weiße geruchlose Krystalle (aus Alkohol). F: 128° (E.), 126° (N., ST.). Kp: 313° (E.). $D^{135,3}$: 1,0592 (E., BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser (N., ST.). $n_\alpha^{135,3}$: 1,53689 (E., B., H.) — Gibt kein Oxim (E.). Wird in wäßr. Lösung durch $FeCl_3$ violett gefärbt (N., ST.), gibt mit alkoh. $FeCl_3$-Lösung keine Färbung (E.).

Methyl-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-keton, 4-Methoxy-2-methyl-acetophenon $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. F: 12°; Kp_{759}: 268°; Kp_{20}: 150°; $D^{15,7}$: 1,0867; $n_\alpha^{15,7}$: 1,5503 (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). — Liefert bei der Oxydation mit 2 Mol.-Gew. alkal. Permanganatlösung 4-Methoxy-2-methyl-phenylglyoxylsäure.

Methyl-[4-äthoxy-2-methyl-phenyl]-keton, 4-Äthoxy-2-methyl-acetophenon $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. F: 22°; Kp_{81}: 195°; Kp_{18}: 155°; $D^{77,6}$: 1,0034; $n_\alpha^{77,6}$: 1,51242 (E., *C.* **1904** I, 1597).

15. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-3-äthyl-benzol, 4-Oxy-3-äthyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot CHO$. *B. und Darst.* Man behandelt ein Gemisch aus 4 g o-Äthylphenol, 5 ccm wasserfreier Blausäure, 8 g $AlCl_3$ und 30 g Benzol mit HCl, gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, säuert mit Salzsäure an und destilliert mit Wasserdampf (GATTERMANN, *A.* **357**, 323). — Nadeln (aus Wasser). F: 172—173°.

Azin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [HO \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot CH:N-]_2$. Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 262°; schwer löslich in Alkohol (GATTERMANN, *A.* **357**, 323).

16. ***6-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-3-äthyl-benzol, 6-Oxy-3-äthyl-benzaldehyd, 5-Äthyl-salicylaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot CHO$. *B.* Aus p-Äthyl-phenol nach der REIMERschen Methode (AUWERS, *B.* **39**, 3764). — Öl.

Semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = HO \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Plättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 208° (nach vorhergehendem Erweichen); leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sehr wenig in Benzol und Ligroin (AUWERS, *B.* **39**, 3764).

17. ***4-Oxy-3¹-oxo-1-methyl-3-äthyl-benzol, Methyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 2-Acetyl-p-kresol, 2-Aceto-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-äther mit Acetylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (AUWERS, *A.* **364**, 166). In der gleichen Weise aus Äthyl-p-tolyl-äther (A., *Ph. Ch.* **32**, 40). Aus ω-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (A., *A.* **364**, 166). — Prismen (aus Petroläther). Riecht angenehm süßlich. F: 50°; leicht löslich in allen organischen Flüssigkeiten, schwer in Wasser; löslich in Alkali und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (A., *A.* **364**, 166). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A., *Ph. Ch.* **32**, 40. Ist gegen NH_3 fast indifferent (HANTZSCH, *B.* **40**, 3801). Gibt mit $FeCl_3$ eine blauviolette Färbung (A., *A.* **364**, 166). — Liefert mit Benzaldehyd und NaOH in Alkohol 4-Oxo-6-methyl-flavan (O = 1), neben anderen Produkten (A., K. MÜLLER, *B.* **41**, 4240).

Chlormethyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 2-Chloracetyl-p-kresol, ω-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon $C_9H_9O_2Cl = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Methyl-

p-tolyl-äther und Chloracetylchlorid beim Erwärmen mit $AlCl_3$ in Schwefelkohlenstoff, neben 2.6-Bis-chloracetyl-p-kresol (AUWERS *A.* **364**, 164). Aus Chloressigsäure-p-tolylester und der doppelten Menge von gepulvertem $AlCl_3$ bei 140° (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4276). — Prismen (aus Benzin); Nädelchen (aus Ligroin). Wirkt stark reizend auf Augen und Haut (A.). F: 65° (FR., FI., *B.* **41**, 4276), 63° (A.). Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Eisessig, schwer in Wasser (A.). Löslich in Alkali mit gelber Farbe, die rasch in Rot übergeht (FR., FI., *B.* **41**, 4276; A.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (A.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung (A.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 6-Oxy-3-methyl-acetophenon (A.). Gibt beim Kochen seiner Lösung in Alkohol mit Natriumacetat 3-Oxy-5-methyl-cumaron $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}C(OH)\\O\end{smallmatrix}>CH$ (FR., FI., *B.* **41**, 4278). Gibt beim Kochen mit einer 5%igen Natriumäthylatlösung eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ (s. bei 3-Oxy-5-methyl-cumaron, Syst. No. 2385) (FR., FI., *B.* **41**, 4289).

Acetat $C_{11}H_{11}O_3Cl = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus ω-Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4276). — F: 59°.

Methyl-[4-methyl-2-acetyl-phenyl]-sulfid, 6-Methylthio-3-methyl-acetophenon $C_{10}H_{12}OS = CH_3\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-sulfid, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 auf dem Wasserbad (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 543). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 51,5°; mit Wasserdampf flüchtig; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (AU., AR., *B.* **42**, 544). — Läßt sich nach den bekannten Methoden nicht verseifen, sondern bleibt unverändert oder wird tiefgehend zersetzt (AU., AR., *B.* **42**, 544). Gibt mit Benzaldehyd und HCl 4-Oxo-6-methyl-3-benzal-thioflavan $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}CO-C:CH\cdot C_6H_5\\S\text{---}CH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$ (Syst. No. 2472) (AU., AR., *B.* **42**, 2707).

Äthyl-[4-methyl-2-acetyl-phenyl]-sulfid, 6-Äthylthio-3-methyl-acetophenon $C_{11}H_{14}OS = C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-p-tolyl-sulfid, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (AUWERS, ARNDT, *B.* **42**, 2712). — Nadeln (aus Petroläther). F: 75,5°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich. — Gibt mit Benzaldehyd und HCl 4-Oxo-6-methyl-3-benzal-thioflavan.

18. ***6-Oxy-3¹-oxo-1-methyl-3-äthyl-benzol, Methyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 4-Acetyl-o-kresol, 4-Aceto-o-kresol, 4-Oxy-3-methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Amino-3-methyl-acetophenon durch Behandlung mit $NaNO_2$ in verd. Salzsäure und Erhitzen der Diazoniumsalzlösung (KLINGEL, *B.* **18**, 2699). Bei Einw. von sublimiertem Eisenchlorid auf ein Gemisch von o-Kresol und Acetylchlorid (NENCKI, STOEBER, *B.* **30**, 1770). — Prismen (aus Wasser). F: 104° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser (K.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid gelbbraun gefärbt (K.).

19. ***3-Oxy-4¹-oxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, Methyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-keton, 6-Acetyl-m-kresol, 6-Aceto-m-kresol, 2-Oxy-4-methyl-acetophenon*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man vermischt m-Kresol mit Acetylchlorid und erhitzt 6 Stdn. mit $ZnCl_2$ auf 140—160° (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). — Kreosotartig riechende Krystalle. F: 21°. Kp_7: 103°; Kp_{20}: 126°; Kp_{760}: 245°. $D^{13.1}$: 1,1012. $n_\alpha^{13.1}$: 1,5527. Gibt mit alkoh. $FeCl_3$ eine dunkelviolette Färbung.

Methyl-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-keton, 2-Methoxy-4-methyl-acetophenon $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. Erstarrungspunkt: 37,2°; Kp_{754}: 265°; $D^{78.1}$: 1,0154; $n_\alpha^{78.1}$: 1,50933 (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). — Liefert bei der Oxydation mit 2 Mol.-Gew. alkal. Permanganatlösung 2-Methoxy-4-methyl-phenylglyoxylsäure (E.).

Methyl-[2-äthoxy-4-methyl-phenyl]-keton, 2-Äthoxy-4-methyl-acetophenon $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. F: 71°; Kp_{10}: 140°; $D^{78.8}$: 0,9865; $n_\alpha^{78.8}$: 1,49989 (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597).

Methyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-ketoxim, 2-Oxy-4-methyl-acetophenon-oxim $C_9H_{11}O_2N = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. F: 103° (E., *C.* **1904** I, 1597).

Methyl-[2-methoxy-4-methyl-phenyl]-ketoxim, 2-Methoxy-4-methyl-acetophenon-oxim $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Nadeln. F: 136° (E., *C.* **1904** I, 1597).

Methyl-[2-äthoxy-4-methyl-phenyl]-ketoxim, 2-Äthoxy-4-methyl-acetophenon-oxim $C_{11}H_{15}O_2N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. F: 132° (E., *C.* **1904** I, 1597).

Chlormethyl-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-keton, 6-Chloracetyl-m-kresol, ω-Chlor-2-oxy-4-methyl-acetophenon $C_9H_9O_2Cl = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloressigsäure-m-tolylester und der doppelten Menge gepulvertem $AlCl_3$ bei 150° (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4277). — Prismen (aus Benzin). F: 101°. — Gibt beim Kochen seiner Lösung in Alkohol mit Natriumacetat 3-Oxy-6-methyl-cumaron (s. nebenstehende Formel).

C—OH
CH
$CH_3\cdot$
O

20. ***4²-Oxy-4¹-oxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, Oxymethyl-p-tolyl-keton, ω-Oxy-4-methyl-acetophenon, p-Toluyl-carbinol, p-Methyl-phenacylalkohol*** $C_9H_{10}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 2%iger Natronlauge in eine siedende alkoh. Lösung von ω-Acetoxy-4-methyl-acetophenon (s. u.) (AUWERS, *B.* **39**, 3761). — Hellgelbe Prismen (aus Petroläther). F: 89—89,5° (A.), 88° (TIFFENEAU, *C. r.* **137**, 1261; *A. ch.* [8] **10**, 343). — Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid *a*-Methyl-*a*-p-tolyl-äthylenglykol (T.).

Phenoxymethyl-p-tolyl-keton, ω-Phenoxy-4-methyl-acetophenon, Phenyl-[4-methyl-phenacyl]-äther $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyessigsäure-chlorid und Toluol in Gegenwart von $AlCl_3$ (STOERMER, ATENSTÄDT, *B.* **35**, 3564). — Nadeln. F: 73°. Kp_{12}: 210—215°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine bei 167° schmelzende Sulfonsäure.

Acetoxymethyl-p-tolyl-keton, ω-Acetoxy-4-methyl-acetophenon, Essigsäure-[4-methyl-phenacyl]-ester $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Kaliumacetat auf Jodmethyl-p-tolyl-keton (COLLET, *C. r.* **128**, 313) oder Chlormethyl-p-tolyl-keton (C., *Bl.* [3] **17**, 508). — Nadeln. F: 82—83,5° (C., *Bl.* [3] **17**, 508), 84° (TIFFENEAU, *C. r.* **137**, 1261), 85—86° (AUWERS, *B.* **39**, 3761). — Liefert bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid *a*-Methyl-*a*-p-tolyl-äthylenglykol (T.).

Phenoxymethyl-p-tolyl-ketoxim, ω-Phenoxy-4-methyl-acetophenon-oxim $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 96° (STOERMER, ATENSTÄDT, *B.* **35**, 3564).

ω-Oxy-4-methyl-acetophenon-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_2N_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot OH$. Nadeln (aus Methylalkohol). F: 165° (AUWERS, *B.* **39**, 3761).

Bis-[4-methyl-phenacyl]-selenid $C_{18}H_{18}O_2Se = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2)_2Se$. *B.* Aus Bis-[4-methyl-phenacyl]-seleniddichlorid (s. u.) durch Reduktion entweder mit Zinkstaub in CS_2-Lösung oder mit Selencyankalium in alkoh. Lösung (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 291). — Gelbliche Nadeln. F: 103°. Sehr wenig löslich in verdünntem, leichter in 90%igem Alkohol, sehr leicht löslich in Äther und Benzol. — Liefert mit Chlor Bis-[4-methyl-phenacyl]-seleniddichlorid, mit Brom Bis-[4-methyl-phenacyl]-seleniddibromid.

Bis-[4-methyl-phenacyl]-seleniddichlorid $C_{18}H_{18}O_2Cl_2Se = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Aus $SeCl_4$ und Methyl-p-tolyl-keton in Äther (K., Z., *A.* **314**, 290). — Krystalle (aus Chloroform). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt beim 12-stdg. Erhitzen im Einschmelzrohr auf 180° in Selen und Chlormethyl-p-tolyl-keton.

Bis-[4-methyl-phenacyl]-seleniddibromid $C_{18}H_{18}O_2Br_2Se = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2)_2SeBr_2$. *B.* Aus Bis-[4-methyl-phenacyl]-selenid mit Brom in Äther (K., Z., *A.* **314**, 292). — Nadeln. F: 112°.

Bis-[4-methyl-phenacyl]-telluriddichlorid $C_{18}H_{18}O_2Cl_2Te = (CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2)_2TeCl_2$. *B.* Aus Methyl-p-tolyl-keton und $TeCl_4$ in absol. Äther (RUST, *B.* **30**, 2834). — Nadeln. Schmilzt bei 200° unter Grünfärbung.

21. ***4-Oxy-1¹-oxo-1.2.3-trimethyl-benzol, 4-Oxy-2.3-dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Man leitet HCl in ein Gemisch von 5 g vic.-o-Xylenol, 10 ccm Blausäure, 15 g $AlCl_3$ und 50 g Benzol anfangs unter Kühlung, schließlich bei 40°, gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, säuert mit Salzsäure an und destilliert mit Wasserdampf (GATTERMANN, *A.* **357**, 326). — Blätter (aus Toluol). F: 172°.

Azin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH:N-]_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 254° (G., *A.* **357**, 327).

22. ***5-Oxy-2¹-oxo-1.2.3-trimethyl-benzol, 4-Oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Man leitet HCl in ein Gemisch von 20 g symm. m-Xylenol, 20 ccm wasserfreier Blausäure, 30 g $AlCl_3$ und 70 g Benzol anfangs unter Kühlung, schließlich bei 35°, gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, säuert mit Salzsäure an und destilliert mit Wasserdampf (G., *A.* **357**, 328). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°.

4-Methoxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Man leitet HCl in ein Gemisch von 8 g Methyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-äther, 10 ccm wasserfreier Blausäure, 5 g Zinkchlorid und 30 ccm Äther und zersetzt das erhaltene salzsaure Aldimid mit Wasser auf dem Wasserbade (G., *A.* **357**, 362). — Nadeln. F: 18°. Kp: 271—272°.

4-Äthoxy-2.6-dimethyl-benzaldehyd $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Man leitet HCl in ein Gemisch von Äthyl-[3.5-dimethyl-phenyl]-äther, wasserfreier Blausäure, Zinkchlorid und Äther und zersetzt das dabei entstandene salzsaure Aldimid mit Wasser auf dem Wasserbade (G., *A.* **357**, 362). — Öl. Kp: 279—280°.

4-Oxy-2.6-dimethyl-benzaldoxim $C_9H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH:N \cdot OH$. Blätter (aus verd. Alkohol). F: 196° (G., *A.* **357**, 328).

4-Methoxy-2.6-dimethyl-benzaldoxim $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH:N \cdot OH$. Blätter (aus Ligroin). F: 121,5° (G., *A.* **357**, 362).

4-Äthoxy-2.6-dimethyl-benzaldoxim $C_{11}H_{15}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH:N \cdot OH$. Nadeln (aus Wasser). F: 100° (G., *A.* **357**, 363).

Bis-[4-oxy-2.6-dimethyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4-Oxy-2.6-dimethyl-benzaldehyds $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH:N-]_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 240° (G., *A.* **357**, 328).

23. ***3-Oxy-2¹-oxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Entsteht in geringer Menge aus p-Xylenol, Chloroform und Natronlauge neben 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd und 4-Oxy-2.5-dimethyl-isophthalaldehyd (ANSELMINO, *B.* **35**, 4108). Entsteht in geringer Menge neben 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd, wenn man HCl in ein Gemisch von p-Xylenol, wasserfreier Blausäure, Benzol und $AlCl_3$ einleitet, das Reaktionsgemisch mit Eis zersetzt, mit Salzsäure ansäuert und mit Wasserdampf destilliert (ANSELMINO, *B.* **35**, 4108; vgl. GATTERMANN, *A.* **357**, 321). — Strohgelbe Nadeln. F: 62—63°; die Lösung in Alkalien ist intensiv gelb (A.).

24. ***5-Oxy-2¹-oxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Aus p-Xylenol, Chloroform und Ätznatron (AUWERS, WINTERNITZ, *B.* **35**, 470) neben einer geringen Menge von 6-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd (ANSELMINO, *B.* **35**, 4108) und 4-Oxy-2.5-dimethyl-isophthalaldehyd (AU., W.; AN.). — *Darst.* Man leitet HCl in ein Gemisch von 5 g p-Xylenol, wasserfreier Blausäure, 10 g $AlCl_3$ und 20 g Benzol zunächst unter Kühlung, schließlich bei 40°, gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, säuert mit Salzsäure an und destilliert mit Wasserdampf (GATTERMANN, *A.* **357**, 323; vgl. AN.). — Nadeln (aus Wasser). F: 132—133° (G.), 129—130° (AU., W.).

Äthylenglykol-bis-[2.5-dimethyl-4-formyl-phenyläther] $C_{20}H_{22}O_4 = OHC \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Man leitet HCl in ein Gemisch von Äthylenglykol-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-äther, wasserfreier Blausäure, Benzol und $AlCl_3$ unter Eiskühlung, zersetzt das Reaktionsgemisch mit Eis, säuert mit Salzsäure an und destilliert mit Wasserdampf (GATTERMANN, *A.* **357**, 379). — Nadeln (aus Alkohol). F: 163°.

4-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldoxim $C_9H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH:N \cdot OH$. Farblose Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 155° (G., *A.* **357**, 324).

Bis-[4-oxy-2.5-dimethyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyds $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CH:N-]_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 280° unter Zersetzung (G., *A.* **357**, 325).

3-Nitro-4-oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd $C_9H_9O_4N = HO \cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Oxy-2.5-dimethyl-benzaldehyd mit der theoretischen Menge Salpeter in konz. Schwefelsäure bei —10° (G., *A.* **357**, 325). — Farblose Blätter (aus Alkohol). F: 188°.

Oxim $C_9H_{10}O_4N_2 = HO \cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2 \cdot CH:N \cdot OH$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 160° (G., *A.* **357**, 325).

Azin $C_{18}H_{18}O_6N_4 = [HO \cdot C_6H(NO_2)(CH_3)_2 \cdot CH:N-]_2$. Orangefarbige Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 237° (G., *A.* **357**, 326).

25. ***5-Oxy-4¹-oxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Neben 1¹.1¹-Dichlor-1.1.2-trimethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Bd. VII, S. 150) durch Einwirkung von Chloroform auf eine erwärmte alkalische wäßr. Lösung von asymm. o-Xylenol (AUWERS, *B.* **32**, 3598). — *Darst.* Man leitet HCl in ein Gemisch von 10 g asymm. o-Xylenol, 20 ccm wasserfreier Blausäure, 20 g $AlCl_3$ und 60 g Benzol zunächst unter Kühlung, schließlich bei 30°, gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, säuert mit Salzsäure an und destilliert mit Wasserdampf (GATTERMANN, *A.* **357**, 328). — Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt nach A. bei 40—42°, nach G. bei 70°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien mit gelber Farbe (A.). Liefert bei der Kalischmelze 6-Oxy-3.4-dimethyl-benzoesäure (G.). Verbindet sich mit Natriumdisulfit (A.).

Azin $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH:N-]_2$. Gelbes Krystallpulver (aus Nitrobenzol). F: 317° (Zers.) (G., *A.* **357**, 329).

26. ***2-Oxy-1¹-oxo-1.3.5-trimethyl-benzol, 2-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd, 2-Oxy-mesitylenaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Aus 3-Oximino-5.7-dimethyl-indiazen (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3568) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure, neben 2-Amino-3.5-dimethyl-benzaldehyd (BAMBERGER, WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 351). Aus asymm. m-Xylenol nach der REIMERschen Synthese in geringer Ausbeute (ANSELMINO, *B.* **35**, 4108). — Nadeln. F: 11° (A.). Kp: 222° (A.). Löslich in siedendem Wasser, mit gelber Farbe in verd. Kalilauge (B., W.).

[Formel: $CH_3\cdot$ Benzolring mit $C{=}N\cdot OH$, N, N; CH_3]

Oxim $C_9H_{11}O_2N = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln. F: 138,5—139,5° (BAMBERGER, WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 352).

2-Oxy-3-methyl-5-chlormethyl-benzaldehyd, 5¹-Chlor-2-oxy-mesitylenaldehyd $C_9H_9O_2Cl = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CH_2Cl)\cdot CHO$. *B.* Aus 3-Methyl-salicylaldehyd und Formaldehyd mittels konz. Salzsäure (STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2458). — Nadeln (aus Petroläther). F: 82°. Leicht löslich in den meisten organischen Solvenzien.

27. ***4-Oxy-1¹-oxo-1.3.5-trimethyl-benzol, 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd, 4-Oxy-mesitylenaldehyd*** $C_9H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Aus 2.4.6.-Trimethyl-phenol (Mesitol) (10 g) mit Äthylnitrit (32 g) in konz. alkoh. Lösung (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 366). — *Darst.* Man leitet HCl in ein Gemisch von 8 g vic.-m-Xylenol, 10 ccm wasserfreier Blausäure, 15 g $AlCl_3$ und 80 g Benzol zunächst unter Kühlung, schließlich bei 40°, gießt das Reaktionsgemisch auf Eis, säuert mit Salzsäure an und destilliert mit Wasserdampf (GATTERMANN, *A.* **357**, 327). — Blättchen (aus Benzol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115—116° (G.), 113,5—114° (T., E.). Schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, mit gelber Farbe schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Äther (die Lösung wird durch Säuren entfärbt), leicht und farblos löslich in Eisessig (T., E.). Die Salze sind tiefgelb (T., E.). — Die Kalischmelze gibt 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzoesäure (T., E.).

4-Methoxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Entsteht neben viel 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd, wenn man HCl in ein Gemisch von Methyl-[2.6-dimethyl-phenyl]-äther, wasserfreier Blausäure, Benzol und $AlCl_3$ leitet, mit Eis zersetzt, mit Salzsäure ansäuert und mit Wasserdampf destilliert (G., *A.* **357**, 363). — Kp: 257°.

4-Äthoxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd $C_{11}H_{14}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Aus dem Äthyl-[2.6-dimethyl-phenyl]-äther, analog dem 4-Methoxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd (s. o.) (G., *A.* **357**, 363). — Kp: 265,5°.

4-Acetoxy-3.5-dimethyl-benzaldiacetat $C_{15}H_{18}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und wenig Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 367). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 95°.

4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldoxim $C_9H_{11}O_2N = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol unter Zusatz von Soda (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 368). — Nadeln (aus Benzol + Äthylacetat oder aus verd. Alkohol). F: 167—168° (GATTERMANN, *A.* **357**, 327), 169,5° (T., E.). Leicht löslich in Alkohol (T., E.). — $C_9H_{11}O_2N + HCl$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung des Oxims (T., E.). Weißer, krystallinischer Niederschlag. F: 157° (Zers.). Gibt beim Zersetzen mit eiskalter Sodalösung wieder das ursprüngliche Oxim.

4-Acetoxy-3.5-dimethyl-benzaldoxim-acetat $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid + etwas Schwefelsäure (THIELE, EICHWEDE, *A.* **311**, 369). — Krystalle (aus CS_2). F: 113°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Bis-[4-oxy-3.5-dimethyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4-Oxy-mesitylenaldehyds $C_{18}H_{20}O_2N_2 = [HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CH:N-]_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 262° (GATTERMANN, *A.* **357**, 327).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$.

1. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-butyl-benzol, Propyl-[4-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-butan, p-Butyryl-phenol, p-Oxy-butyrophenon*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Das Butyrat entsteht aus Phenol und Butyrylchlorid beim Erhitzen; man verseift es mit alkoh. Kali (PERKIN, *Soc.* **55**, 548). — Tafeln (aus Ligroin). F: 91°. Etwas löslich in siedendem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Propyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, p-Butyryl-phenetol, p-Äthoxy-butyrophenon $C_{12}H_{16}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyrylchlorid, Phenetol und $AlCl_3$ in Petroläther bei — 5° (KLAGES, *B.* **35**, 2266). — Krystalle. Kp_{23}: 173—174°.

2. ***1²-Oxy-1¹-oxo-1-butyl-benzol, [α-Oxy-propyl]-phenyl-keton, β-Oxy-α-oxo-α-phenyl-butan, α-Oxy-butyrophenon, Äthyl-benzoyl-carbinol*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$.

[α-Acetoxy-propyl]-phenyl-keton, α-Acetoxy-butyrophenon, [Äthyl-benzoyl-carbin]-acetat $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-butyrophenon durch Erhitzen mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung (COLLET, *C. r.* **125**, 354). — Gelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp_{25-30}: 164—170°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

3. ***1³-Oxy-1¹-oxo-1-butyl-benzol, [β-Oxy-propyl]-phenyl-keton, γ-Oxy-α-oxo-α-phenyl-butan, β-Oxy-butyrophenon, Methyl-phenacyl-carbinol*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

δ.δ.δ-Trichlor-γ-oxy-α-oxo-α-phenyl-butan, γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-butyrophenon, Trichlormethyl-phenacyl-carbinol, Chloralacetophenon $C_{10}H_9O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Bei 20stündigem Kochen von 19,2 g Acetophenon mit 24 g Chloral und 24 g Eisessig (KÖNIGS, *B.* **25**, 795; K., WAGSTAFFE, *B.* **26**, 555). Beim Erhitzen von 100 g Acetophenon mit 80 g Chloral, zuletzt auf 133—135° (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* **26**, 910). — Krystalle (aus Ligroin). Monoklin (JÜNGINGER, *B.* **26**, 555). F: 76—77° (K.). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Ligroin, noch weniger in siedendem Wasser (K.). — Beim Behandeln mit Brom und Schwefelkohlenstoff erhielten J. W., S. (*B.* **26**, 911) eine Verbindung $C_{10}H_8O_2Cl_3Br$ vom Schmelzpunkt 97° (s. u.), während K., W. (*B.* **26**, 556) beim Behandeln mit Brom und Chloroform zwei isomere Verbindungen $C_{10}H_8O_2Cl_3Br$ vom Schmelzpunkt 152—153° bezw. 105° (s. u.) erhielten. Chloralacetophenon gibt mit konz. Schwefelsäure ω-[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-acetophenon (K.). Beim Kochen mit verd. Kalilauge erhält man α-Oxy-β-benzoyl-propionsäure (Syst. No. 1404) (K., WA.). Beim Kochen mit Sodalösung entsteht neben Ameisensäure und Benzoesäure Diphenacylessigsäure (Syst. No. 1322) (J. WI., S.; vgl. PUSCH, *B.* **28**, 2102).

Verbindung $C_{10}H_8O_2Cl_3Br$ vom Schmelzpunkt 152—153°. *B.* Neben dem bei 105° schmelzenden Isomeren (s. u.) beim Stehen einer Lösung von 5 g Chloralacetophenon in 25 g Chloroform mit einer Lösung von ca. 3 g Brom in 15 g Chloroform. Aus der Lösung des Produktes in Ligroin krystallisiert zuerst die bei 152—153° schmelzende Verbindung aus (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* **26**, 556). — Nadeln. F: 152—153°. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Acetophenon.

Verbindung $C_{10}H_8O_2Cl_3Br$ vom Schmelzpunkt 105°. *B.* S. o. bei der Verbindung $C_{10}H_8O_2Cl_3Br$ vom Schmelzpunkt 152—153°. — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 105°; beim Kochen mit Natronlauge entsteht Acetophenon (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* **26**, 557).

Verbindung $C_{10}H_8O_2Cl_3Br$ vom Schmelzpunkt 97°. *B.* Beim Behandeln einer Lösung von Chloralacetophenon in Schwefelkohlenstoff mit Brom (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* **26**, 911). — Tafeln (aus Ligroin). F: 97°.

γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-butyrophenon-oxim, Chloral-acetophenonoxim $C_{10}H_{10}O_2NCl_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Chloralacetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol unter Zusatz von Soda (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* **26**, 556). — Schuppen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 135—137° (K., WA.). 131—132° (J. WISLICENUS, SATTLER, *B.* **26**, 911).

4. ***1⁴-Oxy-1¹-oxo-1-butyl-benzol, [γ-Oxy-propyl]-phenyl-keton, δ-Oxy-α-oxo-α-phenyl-butan, γ-Oxy-butyrophenon, γ-Benzoyl-propylalkohol*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 4-tägigem Kochen von 1-Benzoyl-cyclopropan-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1296) mit Wasser (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 887). — Flüssig. Geht beim Destillieren und auch schon beim Stehen im Vakuum über H_2SO_4, in 2-Phenyl-furan-dihydrid-(4.5) (Syst. No. 2367) über.

Oxim $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 15-stündigem Stehen von 2-Phenyl-furan-dihydrid-(4.5), gelöst in Methylalkohol, mit salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in Wasser, und methylalkoholischem Kali (MARSHALL, PERKIN, *Soc.* **59**, 888). — Öl. Bleibt bei 100° unverändert.

5. ***2-Oxy-1³-oxo-1-butyl-benzol, Methyl-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-butan, 2-Oxy-benzylaceton*** bezw. ***2-Oxy-2-methyl-chroman*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. nebenst. Formel.

[Strukturformel: Benzolring mit CH_2—CH_2 und O—$C(OH)\cdot CH_3$]

B. Durch Reduktion von Salicylalaceton mit Natriumamalgam und Wasser (HARRIES, *B.* **24**, 3183; H., BUSSE, *B.* **28**, 502). — Blättchen (aus Äther). F: 47—48° (H.). Leicht löslich

in Alkohol, Äther und Benzol (H.). — Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure (+ Alkohol) entsteht 2-Methyl-chroman (Syst. No. 2366) (H., B.). Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (H.).

6. ***4-Oxy-1³-oxo-1-butyl-benzol, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-butan, 4-Oxy-benzylaceton*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

4-Methoxy-benzylaceton $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von Anisalaceton mit Natriumamalgam (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 236). — Öl. Kp_{22}: 160°. D^{22}: 1,0504. — Liefert mit essigsaurem Phenylhydrazin eine bei 107—108° schmelzende Verbindung.

2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylaceton $C_{10}H_8O_2Br_4 = HO \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylbromid mit Alkali in Acetonlösung (ZINCKE, BÖTTCHER, *A.* **343**, 108). Aus α-[2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzyl]-acetessigester mit Barytwasser (Z., B.). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 175—176°. Leicht löslich in Benzol, heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzin. — Natriumsalz. Schuppen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge.

Acetat $C_{12}H_{10}O_3Br_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-oxy-benzylaceton mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., B., *A.* **343**, 110). — Nadeln (aus Benzin). F: 181—182°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

7. ***1¹-Oxy-1³-oxo-1-butyl-benzol, Methyl-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-keton, α-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-butan, [α-Oxy-benzyl]-aceton*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

α-Oxy-γ-oxo-α-[2-nitro-phenyl]-butan, [2-Nitro-α-oxy-benzyl]-aceton („o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon") $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Nitro-benzaldehyd und Aceton mittels Natronlauge, Barytwassers oder Ammoniaks (BAEYER, DREWSEN, *B.* **15**, 2857) oder mittels alkalisch reagierender Salze, wie Natriumsulfit oder Trinatriumphosphat (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 146294; *C.* **1903** II, 1299; HELLER, SOURLIS, *B.* **41**, 2696). — *Darst.* Man vermischt 1 Tl. o-Nitro-benzaldehyd mit 7 Tln. reinem, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünntem Aceton und läßt 1%ige Natronlauge (ca. 2,5 ccm auf 1 g Aldehyd) zutropfen, bis die Reaktion schwach alkalisch bleibt. Dann destilliert man das Aceton bei möglichst niederer Temperatur ab, löst das im Rückstande verbleibende, krystallinisch erstarrende Öl in Äther und fällt aus dieser Lösung durch wenig Ligroin Beimengungen aus. Man verdunstet nun die ätherische Lösung (B., D.). — Prismen (aus Chloroform). F: 68—69° (B., D.). Verflüchtigt sich unter teilweiser Zersetzung (B., D.). Unlöslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton (B., D.). Wird durch Zusatz aromatischer Sulfonsäuren (Benzol-, Toluol-, Naphthalin-, Naphthol-sulfosäuren) bezw. ihrer Salze in Wasser leicht löslich (G., M. & C., D. R. P. 148943; *C.* **1904** I, 769). Ist auch in den wäßr. Lösungen der Alkalisalze der Benzylanilinsulfonsäuren leicht löslich (Höchster Farbwerke, D. R. P. 160783; *C.* **1905** II, 179). — Beim Belichten der benzolischen Lösung wird allmählich Wasser abgespalten und es bildet sich ein Körper, der schon mit NH_3-Gas Indigo bildet (SACHS, HILPERT, *B.* **37**, 3427). Liefert mit NaClO erst o-Nitro-phenylglycidsäure $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{\diagdown O \diagup}{CH \cdot CH} \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2576), dann o-Nitro-benzoesäure (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* **284**, 135). Wird durch Kochen mit Eisessig und Kaliumdichromat zu o-Nitro-benzoesäure oxydiert (B., D.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und 33%iger Essigsäure 4-Oxo-2-methyl-chinolin-dihydrid-(1.4) (Syst. No. 3114) (HE., SOU.). Wird durch Reduktion mit Zinkstaub, Essigsäure + konz. Salzsäure in Chinaldin übergeführt (HE., SOU.). Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in o-Nitrobenzalaceton über (B., D.). Wird von kalter, verdünnter Natronlauge oder von Barytwasser in Essigsäure und Indigoblau zerlegt (B., D.). Verwendung der wasserlöslichen Natriumdisulfitverbindung (Indigosalz) zur Erzeugung von Indigo auf der Faser vgl. KALLE & Co., D. R. P. 73377; *Frdl.* **3**, 286. Gibt mit Oxyhydrochinon in Gegenwart von Alkalien einen schwarzen Beizenfarbstoff (Hö. F., D. R. P. 177296; *C.* **1906** II, 1800).

α-Oxy-γ-oxo-α-[4-nitro-phenyl]-butan, [4-Nitro-α-oxy-benzyl]-aceton („p-Nitrophenylmilchsäuremethylketon") $C_{10}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B. und Darst.* Man läßt auf ein stark gekühltes Gemisch von 1 Tl. p-Nitro-benzaldehyd und 6 bis 8 Tln. Aceton so lange 1%ige Natronlauge tropfen (1,2 ccm auf 1 g Aldehyd), bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagiert. Dann läßt man das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen, neutralisiert genau mit Salzsäure und destilliert das Aceton ab (BAEYER, BECKER, *B.* **16**, 1968). — Krystalle (aus Äther). F: 61,5°. Krystallisationsgeschwindigkeit: BORODOWSKI, Ж. **35**, 131; *Ph. Ch.* **43**, 78. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (BA., BE.). — Liefert beim Behandeln mit $K_2Cr_2O_7$ + Eisessig p-Nitro-benzoesäure (BA., BE.). Wandelt sich beim Kochen mit Wasser, Säuren oder

Essigsäureanhydrid in p-Nitro-benzalaceton um (BA., BE.). Beim Behandeln mit Alkalien resultiert eine Verbindung $(C_{10}H_9O_3N)_x$ (s. u.) (BA., BE.).

Verbindung $(C_{10}H_9O_3N)_x$. *B.* Bei sehr langsamem Eintröpfeln einer 30%igen Kalilauge in eine Lösung von [4-Nitro-α-oxy-benzyl]-aceton (S. 117) in viel heißem Wasser, bis ein citronengelber Niederschlag entsteht (BAEYER, BECKER, *B.* **16**, 1970). — Schwefelgelbe Blättchen (aus Aceton). F: 254°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, leichter in Eisessig. — Liefert mit $K_2Cr_2O_7$ + Eisessig p-Nitro-benzoesäure.

α-Oxy-γ-oxo-α-[4-chlor-2-nitro-phenyl]-butan, [4-Chlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton („4-Chlor-2-nitro-phenylmilchsäuremethylketon") $C_{10}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd und Aceton in Gegenwart von Trinatriumphosphat (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1866). — Krystalle (aus Wasser). F: 76°. — Liefert in heißer wäßr. Lösung mit einigen Tropfen NaOH oder Soda 6.6'-Dichlor-indigo (Syst. No. 3599). Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4-Chlor-2-nitro-benzalaceton.

α-Oxy-γ-oxo-α-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-butan, [5-Chlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton („5-Chlor-2-nitro-phenylmilchsäuremethylketon") $C_{10}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei raschem Eintropfen von 14 ccm 2%iger Natronlauge in ein eiskalt gehaltenes Gemisch von 25 g 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd, 100 g reinem Aceton und 35—40 ccm Wasser, neben geringen Mengen symm. Bis-[5-chlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton und Bis-[5-chlor-2-nitro-benzal]-aceton (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 145). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 0,5 g 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd in 6 g Aceton und 4 g Wasser unter Eiskühlung mit einer Lösung von 0,2 g Trinatriumphosphat (METTLER, *B.* **38**, 2812). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (EICH., *A.* **262**, 145; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 627). F: 106,5—107,5° (EICH., EIN.), 106° (M.). Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich aber in heißem Wasser und hochsiedendem Ligroin (EICH., EIN.). — Wird von NaOCl zu 5-Chlor-2-nitro-phenylglycidsäure $O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH \overset{O}{—} CH \cdot CO_2H$ (Syst. No. 2576) oxydiert (EICH., EIN.; EIN., GERNSHEIM, *A.* **284**, 133, 140). Geht mit Alkalien sofort in 5.5'-Dichlor-indigo (Syst. No. 3599) über (EICH., EIN.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 5-Chlor-2-nitro-benzalaceton (EICH., EIN.).

Oxim $C_{10}H_{11}O_4N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus [5-Chlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol (EICH., EIN., *A.* **262**, 146). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 151°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Chloroform, Benzol und Ligroin, löslich in Alkohol, Essigester und Eisessig.

α-Oxy-γ-oxo-α-[4-brom-2-nitro-phenyl]-butan, [4-Brom-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton („4-Brom-2-nitro-phenylmilchsäuremethylketon") $C_{10}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd mit Aceton mittels Trinatriumphosphats (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1868). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 92°. — Liefert mit Natronlauge oder Soda 6.6'-Dibrom-indigo (Syst. No. 3599). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat 4-Brom-2-nitro-benzalaceton.

α-Oxy-γ-oxo-α-[5-brom-2-nitro-phenyl]-butan, [5-Brom-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton („5-Brom-2-nitro-phenylmilchsäuremethylketon") $C_{10}H_{10}O_4NBr = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintröpfeln von 5—6 ccm 2%iger Natronlauge in die mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzte Lösung von 10 g 5-Brom-2-nitro-benzaldehyd in 40 g Aceton bei 0° (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* **284**, 145). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 101—102° (E., G.). Schwer löslich in Ligroin und heißem Wasser (E., G.). — Wird durch NaOCl zu 5-Brom-2-nitro-phenylglycidsäure oxydiert (E., G.). Scheidet mit Alkalien sofort 5.5'-Dibrom-indigo (Syst. No. 3599) ab (E., G.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 5-Brom-2 nitro-benzalaceton (BAEYER, WIRTH, *A.* **284**, 154).

α-Oxy-γ-oxo-α-[2.4-dinitro-phenyl]-butan, [2.4-Dinitro-α-oxy-benzyl]-aceton, („2.4-Dinitro-phenylmilchsäuremethylketon") $C_{10}H_{10}O_6N_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 2.4-Dinitro-benzaldehyd mit Aceton bei Gegenwart von $Ba(OH)_2$ (FRIEDLÄNDER, COHN, *M.* **23**, 1003). — Lichtgelbe Säulen (aus Äther). F: 63—64°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Ligroin, ziemlich leicht in heißem Wasser; löslich in Disulfitlösung. Sodalösung reagiert unter Bildung von 6.6'-Dinitro-indigo (Syst. No. 3599). Essigsäureanhydrid gibt 2.4-Dinitro-benzalaceton.

α-Phenylthio-γ-oxo-α-phenyl-butan, [α-Phenylthio-benzyl]-aceton $C_{16}H_{16}OS = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalaceton und Phenylmercaptan in Gegenwart von Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 20). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58—59°. Schwer löslich in Petroläther.

α-Phenylsulfon-γ-oxo-α-phenyl-butan, [α-Phenylsulfon-benzyl]-aceton $C_{16}H_{16}O_3S$ = $C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Benzalaceton mit Phenylmercaptan mittels HCl in Eisessiglösung und Oxydation des entstehenden Öles mit $KMnO_4$; von dem gleichzeitig entstehenden α.γ.γ-Tris-phenylsulfon-α-phenyl-butan trennt man durch Auskochen des Reaktionsproduktes mit viel Wasser, in dem das Monosulfon löslich ist (POSNER, *B.* **35**, 806). — Nadeln (aus viel Wasser). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

α-p-Tolylsulfon-γ-oxo-α-phenyl-butan, [α-p-Tolylsulfon-benzyl]-aceton $C_{17}H_{18}O_3S = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalaceton und p-Toluolsulfinsäure in Alkohol (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 178). — Nädelchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Aceton, löslich in siedendem Alkohol und siedendem Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Wird durch Chlorkalklösung in β-p-Tolylsulfon-hydrozimtsäure und Chloroform gespalten. Bei Einw. von Phenylhydrazin wird das Phenylhydrazon des Benzalacetons, 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazolin (Syst. No. 3476) und das Phenylhydrazinsalz der p-Toluolsulfinsäure gebildet.

α.γ.γ-Tris-äthylthio-α-phenyl-butan, [α-Phenylthio-benzyl]-aceton-diäthylmercaptol $C_{16}H_{26}S_3 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. POSNER, *B.* **35**, 801. — *B.* Aus Benzalaceton und Äthylmercaptan durch Einw. von Chlorzink in Eisessiglösung (P., *B.* **34**, 1401). — Oxydiert sich glatt mit Permanganat zu dem entsprechenden Trisulfon (s. u.) (P., *B.* **34**, 1401).

α.γ.γ-Tris-äthylsulfon-α-phenyl-butan $C_{16}H_{26}O_6S_3 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. P., *B.* **35**, 801. — *B.* Durch Oxydation des α.γ.γ-Tris-äthylthio-α-phenyl-butans mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (P., *B.* **34**, 1401). — Nadeln (aus Alkohol). F: 154°; ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (P., *B.* **34**, 1401).

α.γ.γ-Tris-isoamylthio-α-phenyl-butan, [α-Isoamylthio-benzyl]-aceton-diisoamylmercaptol $C_{25}H_{44}S_3 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot C(S \cdot C_5H_{11})_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalaceton und Isoamylmercaptan mittels HCl in Eisessig (P., *B.* **35**, 805). — Hellgelbes Öl.

α.γ.γ-Tris-phenylsulfon-α-phenyl-butan $C_{28}H_{26}O_6S_3 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von Benzalaceton und Phenylmercaptan mit HCl und Chlorzink und darauffolgende Oxydation des Reaktionsproduktes mit $KMnO_4$ und verd. Schwefelsäure (P., *B.* **35**, 806). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

α.γ.γ-Tris-benzylthio-α-phenyl-butan, [α-Benzylthio-benzyl]-aceton-dibenzylmercaptol $C_{31}H_{32}S_3 = C_6H_5 \cdot CH(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalaceton und Benzylmercaptan in Eisessiglösung mittels HCl (P., *B.* **35**, 804). — Hellgelbes Öl.

α.γ.γ-Tris-benzylsulfon-α-phenyl-butan $C_{31}H_{32}O_6S_3 = C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von α.γ.γ-Tris-benzylthio-α-phenylbutan (s. o.) mit kalter Permanganatlösung und verd. Schwefelsäure (P., *B.* **35**, 805). — Krystalle (aus Alkohol). F: 112—113°.

8. ***1²-Oxy-1³-oxo-1-butyl-benzol, Methyl-[α-oxy-β-phenyl-äthyl]-keton, β-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-butan, Benzyl-acetyl-carbinol, α-Oxy-α-benzyl-aceton*** $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$.

Methyl-[α-phenoxy-β-phenyl-äthyl]-keton, α-Phenoxy-α-benzyl-aceton $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von α-Phenoxy-α-benzal-aceton $C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ mit Natriumamalgam in alkoholischer, stets schwach essigsauer erhaltener Lösung bei 5—10° (STOERMER, WEHLN, *B.* **35**, 3558). — Öl. Kp_{14}: 180° bis 183°. — Wird von Natriumhypochlorit zu α-Phenoxy-hydrozimtsäure oxydiert. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{14}O$ (s. u.).

Verbindung $C_{16}H_{14}O$ [3-Methyl-2-benzyl-cumaron $C_6H_4{<}{}^{C(CH_3)}_{O}{>}C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ oder 2-Phenoxy-1-methyl-inden[1]) $C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{C(CH_3)}{>}C \cdot O \cdot C_6H_5$]. *B.* Durch Eintragen von α-Phenoxy-α-benzyl-aceton (s. o.) in konz. Schwefelsäure von 0° (ST., W., *B.* **35**, 3559). — Krystalle. F: 29°. Kp_{15}: 195—200°.

9. ***2-Oxy-1¹-oxo-1-isobutyl-benzol, Isopropyl-[2-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-β-methyl-α-[2-oxy-phenyl]-propan, o-Isobutyryl-phenol, o-Oxy-isobutyrophenon*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. bei 2.β-Dioxy-α.α-dimethyl-hydrozimtaldehyd $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$, Syst. No. 775.

---

[1]) Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515.

10. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-isobutyl-benzol, Isopropyl-[4-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-β-methyl-α-[4-oxy-phenyl]-propan, p-Isobutyryl-phenol, p-Oxy-isobutyrophenon*** $C_{10}H_{12}O_2$ = HO·C_6H_4·CO·CH(CH_3)$_2$.

Isopropyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, p-Isobutyryl-phenetol, p-Äthoxy-isobutyrophenon $C_{12}H_{16}O_2$ = C_2H_5·O·C_6H_4·CO·CH(CH_3)$_2$. *B.* Aus Phenetol mit Isobutyrylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1206) bei 0° (KLAGES, *B.* **37**, 4001). — Tafeln (aus Äther). F: 41° (G., E., M.). Kp_{20}: 168° (K.). — Gibt mit Natrium in siedendem Alkohol β-Methyl-α-[4-äthoxy-phenyl]-α-propylen (K.).

Oxim $C_{12}H_{17}O_2N$ = C_2H_5·O·C_6H_4·C(:N·OH)·CH(CH_3)$_2$. Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 110—111° (G., E., M., *B.* **23**, 1206).

11. ***1²-Oxy-1¹-oxo-1-isobutyl-benzol, [α-Oxy-isopropyl]-phenyl-keton, β-Oxy-α-oxo-β-methyl-α-phenyl-propan, α-Oxy-isobutyrophenon, Dimethyl-benzoyl-carbinol*** $C_{10}H_{12}O_2$ = C_6H_5·CO·C(CH_3)$_2$·OH.

[α-Acetoxy-isopropyl]-phenyl-keton, α-Acetoxy-isobutyrophenon, [Dimethyl-benzoyl-carbin]-acetat $C_{12}H_{14}O_3$ = C_6H_5·CO·C(CH_3)$_2$·O·CO·CH_3. *B.* Aus [α-Brom-isopropyl]-phenyl-keton durch Erhitzen mit Kaliumacetat in Alkohol (COLLET, *C. r.* **125**, 354). — Gelbes, angenehm riechendes Öl. Kp_{15-20}: 135—140°. Unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther.

12. ***1¹-Oxy-1³-oxo-1-isobutyl-benzol, α-Oxy-γ-oxo-β-methyl-α-phenyl-propan, β-Oxy-α-methyl-hydrozimtaldehyd*** $C_{10}H_{12}O_2$ = C_6H_5·CH(OH)·CH(CH_3)·CHO. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Propionaldehyd durch konz. Pottaschelösung (HACKHOFER, *M.* **22**, 95, 311). — Öl. — Zerfällt bei der Destillation auch im Vakuum in die Komponenten. Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in Alkohol entsteht α.γ-Dioxy-β-methyl-α-phenyl-propan. Wird durch konz. Natriumacetatlösung bei 120—130° in α-Methyl-zimtaldehyd verwandelt.

Oxim $C_{10}H_{13}O_2N$ = C_6H_5·CH(OH)·CH(CH_3)·CH:N·OH. *B.* Aus β-Oxy-α-methyl-hydrozimtaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Alkohol unter Zusatz von Soda (H., *M.* **22**, 101). — Krystalle (aus Alkohol). F: 100°.

13. ***5-Oxy-2¹-oxo-1-methyl-2-propyl-benzol, Äthyl-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-oxy-2-methyl-phenyl]-propan, 4-Propionyl-m-kresol, 4-Oxy-2-methyl-propiophenon*** $C_{10}H_{12}O_2$ = HO·C_6H_3(CH_3)·CO·CH_2·CH_3.

Äthyl-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-keton, 4-Methoxy-2-methyl-propiophenon $C_{11}H_{14}O_2$ = CH_3·O·C_6H_3(CH_3)·CO·CH_2·CH_3. *B.* Aus Methyl-m-kresyl-äther und Propionylchlorid in Petroläther bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KLAGES, *B.* **37**, 3993). — Krystalle (aus Alkohol). F: 43°. Kp_{14}: 149—150°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol α-Oxy-α-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-propan (Bd. VI, S. 944) neben (nicht rein erhaltenem) α-[4-Methoxy-2-methyl-phenyl]-propan und α-[4-Methoxy-2-methyl-phenyl]-α-propylen (Bd. VI, S. 577).

Oxim $C_{11}H_{15}O_2N$ = CH_3·O·C_6H_3(CH_3)·C(:N·OH)·CH_2·CH_3. *B.* Aus Äthyl-[4-methoxy-2-methyl-phenyl]-keton mit salzsaurem Hydroxylamin und Kali in verd. Alkohol (K., *B.* **37**, 3993). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 94—95°.

14. ***4-Oxy-3¹-oxo-1-methyl-3-propyl-benzol, Äthyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, 2-Propionyl-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-propiophenon*** $C_{10}H_{12}O_2$ = HO·C_6H_3(CH_3)·CO·CH_2·CH_3. *B.* Aus Äthyl-p-kresyl-äther durch Behandlung mit Propionylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Verseifung des entstandenen Äthyl-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-ketons mit $AlCl_3$ in CS_2 (AUWERS, *B.* **36**, 3890, 3892). — Flüssig. Erstarrt bei starkem Abkühlen und schmilzt dann bei —2°; Kp_{22}: 135—140° (A., *B.* **36**, 3892). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A., *Ph. Ch.* **32**, 41.

Äthyl-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-keton, 6-Methoxy-3-methyl-propiophenon $C_{11}H_{14}O_2$ = CH_3·O·C_6H_3(CH_3)·CO·CH_2·CH_3. Öl. Kp_{17}: 149—151°; D_4^{11}: 1,0523 (KLAGES, *B.* **37**, 3994). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht α-Oxy-α-[6-methoxy-3-methyl-phenyl]-propan neben α-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-propan und α-[6-Methoxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen.

Oxim $C_{11}H_{15}O_2N$ = CH_3·O·C_6H_3(CH_3)·C(:N·OH)·CH_2·CH_3. Blättchen. F: 92° (K., *B.* **37**, 3994).

15. ***6-Oxy-3[1]-oxo-1-methyl-3-propyl-benzol, Äthyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, 4-Propionyl-o-kresol, 4-Oxy-3-methyl-propiophenon*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Äthyl-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-keton, 4-Methoxy-3-methyl-propiophenon $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-o-kresyl-äther und Propionylchlorid in Petroläther bei Gegenwart von $AlCl_3$ (K., *B.* **37**, 3991). — Krystalle. F: 41°. Kp_{25}: 169—171°.

Oxim $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 99°; löslich in konz. Salzsäure und in Natronlauge bestimmter Konzentration (K., *B.* **37**, 3991). — Natriumsalz. Nädelchen (K.).

16. ***4[2]-Oxy-4[1]-oxo-1-methyl-4-propyl-benzol, [α-Oxy-äthyl]-p-tolyl-keton, β-Oxy-α-oxo-α-p-tolyl-propan, α-Oxy-4-methyl-propiophenon, Methyl-p-toluyl-carbinol*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

[α-Acetoxy-äthyl]-p-tolyl-keton, α-Acetoxy-4-methyl-propiophenon, [Methyl-p-toluyl-carbin]-acetat $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. einer alkoh. Lösung von Kaliumacetat auf [α-Jod-äthyl]-p-tolyl-keton (COLLET, *C. r.* **128**, 313). — F: 106°.

17. ***2[1]-Oxy-1[1]-oxo-1-methyl-2-isopropyl-benzol, 2-[α-Oxy-isopropyl]-benzaldehyd*** bezw. ***5-Oxy-2.2-dimethyl-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 3-Oxy-1.1-dimethyl-phthalan, Dimethylhydrophthalid*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO \cdot (CH_3)_2C \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ bezw. $C_6H_4 < \substack{C(CH_3)_2 \\ CH(OH)} > O$. *B.* Bei der Reduktion einer mit Schwefelsäure stets schwach sauer gehaltenen wäßr.-alkoh. Lösung von 3.3-Dimethyl-phthalid $C_6H_4 < \substack{C(CH_3)_2 \\ CO} > O$ mit Natriumamalgam (KOTHE, *A.* **248**, 61). — Hellgelbes amorphes Pulver (aus Alkohol). F: 89—90°. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Reduziert FEHLINGsche Lösung.

18. ***1[2]-Oxy-1[1]-oxo-1.4-diäthyl-benzol, Oxymethyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, ω-Oxy-p-äthyl-acetophenon, p-Äthyl-phenacylalkohol*** $C_{10}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Das Acetat (s. u.) entsteht beim Kochen von ω-Chlor-p-äthyl-acetophenon mit Kaliumacetat in Eisessig; man verseift das Acetat in siedender alkoh. Lösung durch allmählichem Zusatz von 2%iger Natronlauge (AUWERS, *B.* **39**, 3759). — Gelbliche Blättchen (aus Petroläther). Schmeckt süßlich. F: 67—68°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Petroläther. — Wird bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäßr.-alkoh. Lösung bei Gegenwart von Soda unter Einleiten von CO_2 in das entsprechende Glykol übergeführt, das bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure 4-Äthyl-phenylacetaldehyd gibt.

Acetoxymethyl-[4-äthyl-phenyl]-keton, ω-Acetoxy-p-äthyl-acetophenon $C_{12}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. den vorhergehenden Artikel. — Prismen (aus Ligroin oder Methylalkohol). F: 61—62° (AUWERS, *B.* **39**, 3759).

Oxymethyl-[4-äthyl-phenyl]-keton-semicarbazon, ω-Oxy-p-äthyl-acetophenon-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_2N_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. Schuppen (aus Methylalkohol). F: 161° (A., *B.* **39**, 3760).

19. ***2[2]-Oxy-2[1]-oxo-1.5-dimethyl-2-äthyl-benzol, Oxymethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, ω-Oxy-2.4-dimethyl-acetophenon, 2.4-Dimethyl-phenacylalkohol*** $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

Phenoxymethyl-[2.4-dimethyl-phenyl]-keton, ω-Phenoxy-2.4-dimethyl-acetophenon, Phenyl-[2.4-dimethyl-phenacyl]-äther $C_{16}H_{16}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus m-Xylol und Phenoxyessigsäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (STOERMER, ATENSTÄDT, *B.* **35**, 3564). — Nadeln. F: 65°. Kp_{60}: 256—258°. — Wird von verd. Salpetersäure zu 2.4-Dimethyl-benzoesäure oxydiert. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine bei 138° schmelzende Sulfonsäure, die bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 2.4-Dimethyl-benzoesäure liefert.

Oxim $C_{16}H_{17}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 122—123° (ST., A., *B.* **35**, 3564).

Bis-[2.4-dimethyl-phenacyl]-seleniddichlorid $C_{20}H_{22}O_2Cl_2Se = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2]_2SeCl_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethyl-acetophenon und $SeCl_4$ in Äther (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 292). Durch Zusatz von SeO_2 zu einer Lösung von 2.4-Dimethyl-acetophenon in mit HCl gesättigtem Äther (K., Z.). — Weiße Nadeln. F: 128°.

Bis-[2.4-dimethyl-phenacyl]-telluriddichlorid $C_{20}H_{22}O_2Cl_2Te = [(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2]_2TeCl_2$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Tellurtetrachlorid und 2 Mol.-Gew. 2.4-Dimethyl-acetophenon in äther. Lösung (ROHRBAECH, *A.* **315**, 17). — Weiße Nädelchen (aus Chloroform). F: 180°.

20. ***4-Oxy-5¹-oxo-1.3-dimethyl-5-äthyl-benzol, Methyl-[2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-keton, 6-Acetyl-asymm.-m-xylenol, 6-Aceto-asymm.-m-xylenol, 2-Oxy-3.5-dimethyl-acetophenon*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Chlormethyl-[2-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-keton, 6-Chloracetyl-asymm.-m-xylenol, ω-Chlor-2-oxy-3.5-dimethyl-acetophenon $C_{10}H_{11}O_2Cl = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Chloressigsäure-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester beim Erhitzen mit der dreifachen Menge gepulverten Aluminiumchlorids (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4277). — Nadeln (aus Benzin). F: 92°. — Gibt beim Kochen der Lösung in Alkohol mit Natriumacetat 3-Oxo-5.7-dimethyl-cumaran (s. nebenstehende Formel).

21. ***eso-Acetyl-asymm.-m-xylenol, eso-Aceto-asymm.-m-xylenol*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von $NaNO_2$ auf eine konz. Lösung von essigsaurem asymm. m-Xylidin, neben asymm. m-Xylenol und anderen Produkten (HODGKINSON, LIMPACH, *Soc.* **63**, 104, 110). — Kp: 315°.

22. ***6-Oxy-1¹-oxo-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 6-Oxy-2.3.5-trimethyl-benzaldehyd*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot CHO$. *B.* Entsteht, neben 1.2.5-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Bd. VII, S. 158), beim allmählichen Eintragen von 1 Tl. Chloroform in die Lösung von 1 Tl. Pseudocumenol und 1 Tl. NaOH in 50 Tln. Wasser. Man kocht 3—4 Stdn. lang am Kühler, säuert dann mit Salzsäure an und destilliert. Das wäßr. Destillat wird mit Natronlauge versetzt, wobei 1.2.5-Trimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) ungelöst bleibt. Die alkal. Lösung fällt man mit Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (AUWERS, *B.* **17**, 2976). — Hellgelbe Nadeln. F: 105—106°. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther, Chloroform und Eisessig. Gibt mit $FeCl_3$ Blaufärbung.

23. ***6-Oxy-1¹-oxo-1.2.4.5-tetramethyl-benzol, 6-Oxy-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd*** $C_{10}H_{12}O_2 = HO\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot CHO$. *B.* Aus 6-Amino-2.4.5-trimethyl-benzaldehyd durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung (GATTERMANN, *A.* **347**, 379). — Blätter (aus Alkohol). F: 78—79°.

24. ***Oxy-oxo-dicyclopentadien-dihydrid*** $C_{10}H_{12}O_2$ =

HC——CH·CH——CH·OH
HC·CH₂·CH·CH·CH₂·CO (?).

Oxim $C_{10}H_{13}O_2N$ = HC——CH·CH——CH·OH / HC·CH₂·CH·CH·CH₂·C:N·OH (?). *B.* Man vereinigt Dicyclopentadien-nitrosochlorid (Bd. V, S. 496) mit Pyridin zum quartären Salz HC——CH·CH——CH·N(Cl)C₅H₅ / HC·CH₂·CH·CH·CH₂·C:N·OH (?) (Syst. No. 3051) und behandelt dieses mit Ag_2O (RULE, *Soc.* **89**, 1343). — Weißes amorphes Produkt (aus Benzol + Petroläther). F: 110°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Gibt ein öliges Natriumsalz.

Oxim des Äthyläthers $C_{12}H_{17}O_2N$ = HC——CH·CH——CH·O·C₂H₅ / HC·CH₂·CH·CH·CH₂·C:N·OH (?). *B.* Aus dimolekularem Dicyclopentadien-nitrosobromid (Bd. V, S. 496) beim Erwärmen mit überschüssiger Natriumäthylatlösung (RULE, *Soc.* **89**, 1341). — Krystalle (aus Petroläther). Löslich in Alkali, durch CO_2 daraus fällbar.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{14}O_2$.

1. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-n-amyl-benzol, Butyl-[4-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-pentan, p-Valeryl-phenol, p-Oxy-valerophenon*** $C_{11}H_{14}O_2$ $= HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Butyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, p-Valeryl-anisol, p-Methoxy-valerophenon $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Valerylchlorid und Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ (LAYRAUD, *Bl.* [3] **35**, 233). — Prismen. F: 27—28°. Kp_{40}: 196,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Petroläther. — Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 Buttersäure und etwas Anissäure.

Butyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, p-Valeryl-phenetol, p-Äthoxy-valerophenon $C_{13}H_{18}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Valerylchlorid und Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ (LAYRAUD, *Bl.* [3] **35**, 234). — Nadeln (aus Alkohol). F: 31°. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 p-Äthoxy-benzoesäure.

p-Methoxy-valerophenon-semicarbazon $C_{13}H_{19}O_2N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 164°; sehr wenig löslich in Äther, Petroläther und Benzol (L., *Bl.* [3] **35**, 233).

p-Äthoxy-valerophenon-semicarbazon $C_{14}H_{21}O_2N_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln. F: 192°; schwer löslich in Alkohol und Petroläther, leichter in Äther und Chloroform (L., *Bl.* [3] **35**, 234).

2. ***1⁴-Oxy-1¹-oxo-1-n-amyl-benzol, [γ-Oxy-butyl]-phenyl-keton, δ-Oxy-α-oxo-α-phenyl-pentan, γ-Oxy-valerophenon*** $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

α.α.δ-Tris-äthylsulfon-α-phenyl-pentan $C_{17}H_{28}O_6S_3 = C_6H_5\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_3$. *B.* Man oxydiert das aus ω-Allyl-acetophenon und Äthylmercaptan durch Kondensation mit HCl in Eisessig entstehende Produkt (POSNER, *B.* **37**, 508). — Farblose Krystalle. F: 163°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform.

α.α.δ-Tris-benzylsulfon-α-phenyl-pentan $C_{32}H_{34}O_6S_3 = C_6H_5\cdot C(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 225°; leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Chloroform (P., *B.* **37**, 508).

3. ***1⁵-Oxy-1¹-oxo-1-n-amyl-benzol, [δ-Oxy-butyl]-phenyl-keton, ε-Oxy-α-oxo-α-phenyl-pentan, δ-Oxy-valerophenon, δ-Benzoyl-butylalkohol*** $C_{11}H_{14}O_2$ $= C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 6—8-stdg. Kochen von frisch gefällter 2-Phenyl-pyran-dihydrid-(5.6)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2577) mit Wasser (PERKIN, *Soc.* **51**, 733; KIPPING, P., *Soc.* **57**, 309). — Tafeln (aus Wasser). F: 40—41°. Sehr schwer löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzol. — Verliert beim Stehen über H_2SO_4 im Vakuum Wasser und geht in 2-Phenyl-pyran-dihydrid-(5.6) (Syst. No. 2367) über.

Oxim $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus δ-Benzoyl-butylalkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Kali in wäßr. Alkohol bei 24-stdg. Stehen (KIPPING, PERKIN, *Soc.* **57**, 311). — Dickes Öl, das im Exsiccator langsam zu mikroskopischen Tafeln erstarrt. F: 56—57°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol, Methylalkohol, heißem Benzol.

4. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-isoamyl-benzol, Isobutyl-[4-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-γ-methyl-α-[4-oxy-phenyl]-butan, p-Isovaleryl-phenol, p-Oxy-isovalerophenon*** $C_{11}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Isovalerylchlorid auf Phenetol in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ und Verseifung des entstandenen p-Isovaleryl-phenetols durch ca. 8-stdg. Erwärmen mit $AlCl_3$ in CS_2 auf 60—70° (AUWERS, *B.* **36**, 3891). — Prismen (aus Äther). F: 97—98°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther (A., *B.* **36**, 3891). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A., *Ph. Ch.* **32**, 42.

5. ***4-Oxy-3¹-oxo-1-methyl-3-butyl-benzol, Propyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-butan, 2-Butyryl-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-butyrophenon*** $C_{11}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Äthoxy-3-methyl-butyrophenon (S. 124) durch ca. 8-stdg. Erwärmen mit $AlCl_3$ in CS_2 auf 60—70° (AUWERS, *B.* **36**, 3891). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 34°; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (A., *B.* **36**, 3892). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A., *Ph. Ch.* **32**, 41.

Propyl-[6-äthoxy-3-methyl-phenyl]-keton, 6-Äthoxy-3-methyl-butyrophenon $C_{13}H_{18}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-p-tolyl-äther und Butyrylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (AUWERS, *B.* **36**, 3891). — Öl. Kp_{100}: 205°.

6. ***6-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol, 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$. *B.* Aus 45 g p-tert.-Butyl-phenol, 45 g NaOH, 55 g Chloroform und 500 ccm Wasser bei ca. 2-stdg. Erwärmen (DAINS, ROTHROCK, *Am.* **16**, 635). — Bleibt bei —18° flüssig. Kp_{729}: 251—252°. D^{20}: 1,039. — $FeCl_3$ erzeugt eine violette Färbung.

Anhydro-bis-[6-oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd] $C_{22}H_{26}O_3$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd mit Acetylchlorid (D., R., *Am.* **16**, 642). — Nadeln (aus Petroläther). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Wird von Permanganatlösung nicht verändert. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure wird 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd regeneriert.

6-Methoxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CHO$. *B.* Aus 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung (D., R., *Am.* **16**, 640). — Flüssig. Kp_{735}: 274—276°.

6-Benzyloxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CHO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyds durch Kochen mit Benzylchlorid in Benzol (D., R., *Am.* **16**, 641). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 70—71°.

Kohlensäure-äthylester-[4-tert.-butyl-2-formyl-phenylester] $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CHO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyds mit Chlorameisensäureäthylester in CS_2 (D., R., *Am.* **16**, 642). — F: 63°.

6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldoxim $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr. Alkohol (D., R., *Am.* **16**, 638). — Nadeln (aus Petroläther). F: 112°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform. — Liefert mit Benzoylchlorid + Natronlauge ein Dibenzoylderivat $(CH_3)_3C \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 929). Gibt mit $FeCl_3$ eine Purpurfärbung.

6-Methoxy-3-tert.-butyl-benzaldoxim $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_3C \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus dem 6-Methoxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr. Alkohol (D., R., *Am.* **16**, 641). — Dickes Öl. Löslich in den üblichen Solvenzien.

5-Brom-6-oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd $C_{11}H_{13}O_2Br = (CH_3)_3C \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot CHO$. *B.* Aus dem trocknen Natriumsalze des 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyds, verteilt in CS_2, und (1 Mol.-Gew.) Brom (D., R., *Am.* **16**, 642). — Tafeln (aus Petroläther). F: 86—87°. $FeCl_3$ erzeugt eine violette Färbung.

Oxim $C_{11}H_{14}O_2NBr = (CH_3)_3C \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-6-oxy-3-tert.-butyl-benzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in Alkohol (D., R., *Am.* **16**, 644). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 163°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther, leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, heißem Alkohol und heißem Benzol. — Gibt mit Natronlauge und Benzoylchlorid eine Dibenzoylverbindung $(CH_3)_3C \cdot C_6H_2Br(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 929).

7. ***1²-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-4-isopropyl-benzol, Oxymethyl-[4-isopropyl-phenyl]-keton, ω-Oxy-4-isopropyl-acetophenon, p-Isopropyl-phenacylalkohol*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

Bis-[4-isopropyl-phenacyl]-seleniddichlorid $C_{22}H_{26}O_2Cl_2Se = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2]_2SeCl_2$. *B.* Aus Methyl-[4-isopropyl-phenyl]-keton und $SeCl_4$ in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 293). — Weiße Nadeln. F: 119°.

Bis-[4-isopropyl-phenacyl]-telluriddichlorid $C_{22}H_{26}O_2Cl_2Te = [(CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2]_2TeCl_2$. *B.* Aus Methyl-[4-isopropyl-phenyl]-keton mit $TeCl_4$ in Äther (ROHRBAECH, *A.* **315**, 18). — F: 183°.

8. ***5-Oxy-2¹-oxo-1.2-dimethyl-4-isopropyl-benzol, 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzaldehyd, p-Thymotinaldehyd*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von 50 g Thymol, 130 g Chloroform, 160 g NaOH und 3 Liter Wasser; man schüttelt die erkaltete Flüssigkeit mit Äther aus, säuert die Lösung an und destilliert mit Wasser, wobei der Aldehyd im Rückstand bleibt (KOBEK, *B.* **16**, 2097). Durch Einw.

von Formaldehyd auf Thymol in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminsulfonsäure und Spaltung des Reaktionsproduktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). — *Darst.* Durch 4-stdg. Einleiten von HCl in ein auf 40° erwärmtes Gemisch von 10 g Thymol, 10 g wasserfreier Blausäure und 15 g Benzol, welches in einer Kältemischung mit 15 g $AlCl_3$ versetzt wurde, und darauffolgende Zersetzung durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1767). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 133° (K.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (K.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 607; **32**, 49. Ist in Ammoniak und Sodalösung leicht löslich mit gelber Farbe (K.). — Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt (K.). Wird in wäßr. Lösung durch Natriumamalgam in 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzylalkohol (p-Thymotinalkohol, Bd. VI, S. 949) übergeführt (K.). Gibt mit Natriumdisulfit keine krystallisierte Verbindung (K.). Läßt sich durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und Verseifung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge in 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-zimtsäure (Syst. No. 1085) überführen (K.).

4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-benzaldehyd, Methyläther des p-Thymotinaldehyds $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus p-Thymotinaldehyd durch Kochen mit Methyljodid und KOH in methylalkoholischer Lösung (KOBEK, *B.* **16**, 2099). — Flüssig. Kp: 278°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat 4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-benzoesäure.

9. ***4-Oxy-1¹-oxo-1.5-dimethyl-2-isopropyl-benzol, 4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzaldehyd, p-Carvacrotinaldehyd*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CHO$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (GATTERMANN, *A.* **357**, 329). — *B.* Entsteht neben o-Carvacrotinaldehyd (s. u.) aus Carvacrol, Chloroform und Natronlauge (NORDMANN, *B.* **17**, 2633; vgl. LUSTIG, *B.* **19**, 16). — *Darst.* Durch 3-stdg. Einleiten von HCl in ein Gemisch von 6 g Carvacrol, 12 g Benzol, 6 ccm Blausäure und 5 g $AlCl_3$ bei 35° und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (G.). — Blätter (aus Ligroin) oder Nadeln (aus Wasser oder verd. Essigsäure). F: 96° (N.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (N.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (N.). Gibt mit Natriumdisulfit eine schwer lösliche Verbindung (G.). Wird durch $FeCl_3$ nicht gefärbt (N.).

4-Methoxy-5-methyl-2-isopropyl-benzaldehyd, Methyläther des p-Carvacrotinaldehyds $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus p-Carvacrotinaldehyd mit Kali und Methyljodid (GATTERMANN, *A.* **357**, 330). — Kp: 275°. — Gibt mit alkal. Permanganatlösung die entsprechende Säure (Syst. No. 1075).

Bis-[4-oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzal]-hydrazin, Azin des p-Carvacrotinaldehyds $C_{22}H_{28}O_2N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CH:N-]_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Nitrobenzol). F: 238—240° (G., *A.* **357**, 330).

Bis-[4-methoxy-5-methyl-2-isopropyl-benzal]-hydrazin, Azin des Methyläthers des p-Carvacrotinaldehyds $C_{24}H_{32}O_2N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CH:N-]_2$. Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Sintert bei 180° und schmilzt bei 184—185° (G., *A.* **357**, 330).

10. ***6-Oxy-1¹-oxo-1.5-dimethyl-2-isopropyl-benzol, 6-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-benzaldehyd, o-Carvacrotinaldehyd*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. GATTERMANN, *A.* **357**, 330. — *B.* Beim Zutropfen von 16 g Chloroform zu einer 50—60° warmen Lösung von 20 g Carvacrol und 60 g NaOH in 100 g Wasser und $^1/_2$-stdg. Kochen des Gemischs, neben p-Carvacrotinaldehyd (s. o.). Wird von letzterem durch Destillation mit Wasserdampf getrennt (LUSTIG, *B.* **19**, 14). — Öl. Nicht destillierbar; mit Wasserdampf flüchtig (L.). — Oxydation mit Permanganat: L. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid tief dunkelgrün gefärbt (L.).

11. ***Oxymethylencarvon (?)*** bezw. ***Formylcarvon (?)*** $C_{11}H_{14}O_2$ s. Bd. VII, S. 670.

12. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-2.6-diäthyl-benzol, 4-Oxy-2.6-diäthyl-benzaldehyd*** $C_{11}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_2(C_2H_5)_2\cdot CHO$. *B.* Aus 3.5-Diäthyl-phenol (Bd. VI, S. 545) und HCN mittels $AlCl_3$ nach der GATTERMANNschen Synthese (JANNASCH, RATHJEN, *B.* **32**, 2393). — Nadeln (aus Ligroin). F: 107°. Kp_{16}: 192—196°.

13. ***5²-Oxy-5¹-oxo-1.2.4-trimethyl-5-äthyl-benzol, Oxymethyl-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-keton, ω-Oxy-2.4.5-trimethyl-acetophenon, 2.4.5-Trimethyl-phenacylalkohol*** $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

Bis-[2.4.5-trimethyl-phenacyl]-seleniddichlorid $C_{22}H_{26}O_2Cl_2Se = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2]_2SeCl_2$. *B.* Aus 2.4.5-Trimethyl-acetophenon und $SeCl_4$ in Äther (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 293). — Weiße Nadeln. F: 139°.

Bis-[2.4.5-trimethyl-phenacyl]-telluriddichlorid $C_{22}H_{26}O_2Cl_2Te = [(CH_3)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2]_2\cdot TeCl_2$. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2.4.5-Trimethyl-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Tellurtetrachlorid in äther. Lösung (ROHRBAECH, *A.* **315**, 17). — Weiße Nadeln. F: 188°.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{16}O_2$.

1. ***1³-Oxy-1¹-oxo-1-n-hexyl-benzol, [β-Oxy-n-amyl]-phenyl-keton, γ-Oxy-α-oxo-α-phenyl-hexan, Propyl-phenacyl-carbinol*** $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

δ.δ.ε-Trichlor-γ-oxy-α-oxo-α-phenyl-hexan, [α.α.β-Trichlor-propyl]-phenacyl-carbinol, Butyrchloralacetophenon $C_{12}H_{13}O_2Cl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CCl_2\cdot CHCl\cdot CH_3$. *B.* Bei 15—20-stdg. Kochen von 20 g Acetophenon mit 29,2 g Butyrchloral (Bd. I, S. 664) und 120 g Eisessig (KÖNIGS, WAGSTAFFE, *B.* **26**, 559). — Prismen (aus 60%igem Alkohol). F: 108—110°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Ligroin. — Beim Stehen mit konz. Schwefelsäure wird ω-[β.β.γ-Trichlor-butyliden]-acetophenon gebildet.

2. ***2-Oxy-1³-oxo-1-n-hexyl-benzol, Propyl-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-hexan*** bezw. ***2-Oxy-2-propyl-chroman*** $C_{12}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ bezw. nebenst. Formel. *B.* Beim Eintragen von 250 g 3%igem Natriumamalgam in eine wäßr. Suspension von 20 g Propyl-[2-oxy-styryl]-keton (HARRIES, BUSSE, *B.* **29**, 376). — Krystalle (aus Alkohol). F: 74—75°. 1 ccm siedender Alkohol löst 1 g. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin. — Wird von Natriumamalgam nicht verändert. Beim Kochen mit Zinkstaub, Alkohol und Salzsäure entsteht 2-Propyl-chroman (Syst. No. 2366).

[Formel: C_6H_4-Ring mit $CH_2\cdot CH_2$ und $O\cdot C(OH)\cdot C_3H_7$]

3. ***4-Oxy-1³-oxo-1-[1¹-ätho-butyl]-benzol, Methyl-[β-(4-oxy-phenyl)-butyl]-keton, ε-Oxo-γ-[4-oxy-phenyl]-hexan*** $C_{12}H_{16}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[β-(4-methoxy-phenyl)-butyl]-keton, ε-Oxo-γ-[4-methoxy-phenyl]-hexan $C_{13}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf p-Methoxy-benzalaceton (KOHLER, *Am.* **38**, 542). — Leicht bewegliches Öl. Kp_{18}: 170°.

Oxim $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[β-(4-methoxy-phenyl)-butyl]-keton in siedendem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und KOH (K., *Am.* **38**, 542). — Viscoses Öl. Kp_{18}: 195°.

4. ***6-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-3-tert.-butyl-benzol, Methyl-[6-oxy-3-tert.-butyl-phenyl]-keton, 4-tert.-Butyl-2-acetyl-phenol, 6-Oxy-3-tert.-butyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[6-methoxy-3-tert.-butyl-phenyl]-keton, 6-Methoxy-3-tert.-butyl-acetophenon $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-tert.-butyl-phenyl]-äther und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (DAINS, *Am.* **17**, 115). — Bleibt bei —18° flüssig. Kp_{749}: 262—265°.

Oxim $C_{13}H_{19}O_2N = (CH_3)_3C\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Methoxy-3-tert.-butyl-acetophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in Alkohol (D., *Am.* **17**, 115). — Nadeln (aus Ligroin). F: 113—114°.

5. ***x-Oxy-x-methyl-x-tert.-butyl-benzaldehyd*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CHO$.

x-Methoxy-x-methyl-x-tert.-butyl-benzaldehyd $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus Methyl-[3-methyl-x-tert.-butyl-phenyl]-äther (Bd. IV, S. 550) durch Überführung in das Keton $(CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$, Oxydation desselben mit alkal. Permanganatlösung zu der entsprechenden Glyoxylsäure $(CH_3)_3C\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO_2H$ und Erhitzen derselben mit Anilin oder p-Toluidin (Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 94019; *Frdl.* **4**, 1301). — F: 78°. Kp: 280—285°.

6. ***5-Oxy-2¹-oxo-1-methyl-2-äthyl-4-isopropyl-benzol, Methyl-[4-oxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-keton, 4-Acetyl-thymol, 4-Aceto-thymol, 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-acetophenon*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot$

$CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Thymol bei Einw. von Acetylchlorid und $ZnCl_2$ (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). — *Darst.* Bei Einw. von Acetylchlorid und $AlCl_3$ auf eine Lösung von Thymol in Nitrobenzol (BEHN, D. R. P. 95901; *C.* **1898** I, 1223). — $D^{139,2}$: 0,9700; $n_\alpha^{139,2}$: 1,50558 (E., *C.* **1907** II, 1209). Dispersion: E., *C.* **1907** II, 1209.

Methyl-[4-methoxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-keton, 4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-acetophenon $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Methyläther des Thymols und Acetylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (VERLEY, *Bl.* [3] **19**, 138). — Schwach, wenig charakteristisch riechender Körper. Kp_{20}: 155° (V.). $D^{14,1}$: 1,0242; $n_\alpha^{14,1}$: 1,52477 (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1209). Dispersion: E.

Methyl-[4-äthoxy-2-methyl-5-isopropyl-phenyl]-keton, 4-Äthoxy-2-methyl-5-isopropyl-acetophenon $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. $D^{16,9}$: 0,9991; $n_\alpha^{16,9}$: 1,52386 (EIJKMAN, *C.* **1907** II, 1209). Dispersion: E.

7. ***2²-Oxy-2¹-oxo-1-methyl-2-äthyl-4-isopropyl-benzol, Oxymethyl-carvacryl-keton, ω-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-acetophenon, 2-Methyl-5-isopropyl-benzoylcarbinol, 2-Methyl-5-isopropyl-phenacylalkohol*** $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Chlormethyl-carvacryl-keton (Bd. VII, S. 336) mit dem Salz einer organischen Säure (z. B. Natriumacetat) und Verseifung der so erhaltenen Ester (s. u.) mit alkoh. Kali (VERLEY, D. R. P. 101128; *C.* **1899** I, 959). — Öl. Kp_{23}: 145—150°.

Acetoxymethyl-carvacryl-keton, ω**-Acetoxy-2-methyl-5-isopropyl-acetophenon** $C_{14}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. die vorhergehende Verbindung. — Öl. Besitzt angenehmen Veilchengeruch. Kp_{29}: 175—180°; D: 1,0755 (V., D. R. P. 101128; *C.* **1899** I, 959).

Propionyloxymethyl-carvacryl-keton, ω**-Propionyloxy-2-methyl-5-isopropyl-acetophenon** $C_{15}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. Öl. Riecht veilchenartig. Kp_{30}: 185—197° (V., D. R. P. 101128; *C.* **1899** I, 959).

Butyryloxymethyl-carvacryl-keton, ω**-Butyryloxy-2-methyl-5-isopropyl-acetophenon** $C_{16}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Öl. Riecht veilchenartig. Kp_{30}: 195—198° (V., D. R. P. 101128; *C.* **1899** I, 959).

7. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{18}O_2$.

1. ***1¹-Oxy-1³-oxo-1-[1⁴.1⁴-dimetho-pentyl]-benzol, tert.-Butyl-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-keton, ε-Oxy-γ-oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentan, [α-Oxy-benzyl]-pinakolin*** $C_{13}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$.

ε-Äthylsulfon-γ-oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentan, [α-Äthylsulfon-benzyl]-pinakolin $C_{15}H_{22}O_3S = C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Oxydation des aus Benzalpinakolin (Bd. VII, S. 378) und Äthylmercaptan mit HCl in Eisessig erhaltenen Reaktionsproduktes (POSNER, *B.* **37**, 506). — Krystalle (aus Alkohol). F: 122—124°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

ε-Phenylthio-γ-oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentan, [α-Phenylthio-benzyl]-pinakolin $C_{19}H_{22}OS = C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Thiophenol und Benzalpinakolin mit HCl in Eisessig (P., *B.* **37**, 506). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86—88°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heißem Äther.

ε-Phenylsulfon-γ-oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentan, [α-Phenylsulfon-benzyl]-pinakolin $C_{19}H_{22}O_3S = C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Oxydation des ε-Phenylthio-γ-oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentans (s. o.) (P., *B.* **37**, 507). — Weißes Pulver (aus Alkohol). F: 161—164°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

ε-Benzylthio-γ-oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentan, [α-Benzylthio-benzyl]-pinakolin $C_{20}H_{24}OS = C_6H_5\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Benzalpinakolin und Benzylmercaptan mit HCl in Eisessig (P., *B.* **37**, 506). — Prismen (aus Alkohol). F: 62—63°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr wenig in Wasser.

ε-Benzylsulfon-γ-oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentan, [α-Benzylsulfon-benzyl]-pinakolin $C_{20}H_{24}O_3S = C_6H_5\cdot CH(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)_3$. *B.* Durch Oxydation von ε-Benzylthio-γ-oxo-β.β-dimethyl-ε-phenyl-pentan (P., *B.* **37**, 506). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich in Äther, schwer in Wasser.

2. ***2²-Oxy-2¹-oxo-1-methyl-2-propyl-4-isopropyl-benzol, [α-Oxy-äthyl]-carvacryl-keton, β-Oxy-α-oxo-α-carvacryl-propan, α-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-propiophenon*** $C_{13}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt 2-Methyl-5-isopropyl-propiophenon in Chloroformlösung mit 1 Mol.-Gew. Brom,

kocht das entstandene α-Brom-2-methyl-5-isopropyl-propiophenon mit 1 Mol.-Gew. Natriumacetat in alkoh. Lösung 40 Stdn. und verseift das α-Acetoxy-2-methyl-5-isopropyl-propiophenon (s. u.) durch 48-stdg. Kochen mit 1 Tl. Calciumcarbonat und 10 Tln. Wasser (VERLEY, D. R. P. 101128; *C.* **1899** I, 959). — Öl. Kp_{15}: 153°.

[α-Acetoxy-äthyl]-carvacryl-keton, α-Acetoxy-2-methyl-5-isopropyl-propiophenon $C_{15}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* s. die vorhergehende Verbindung. — Öl. Besitzt einen angenehm himbeer- und irisartigen Geruch. Kp_{26}: 178—181°; D^0: 1,0574 (V., D. R. P. 101128; *C.* **1899** I, 959).

3. ***4-Oxy-3³-oxo-1.2.5-trimethyl-3-butyl-benzol, γ-Oxo-α-[6-oxy-2.3.5-trimethyl-phenyl]-butan, 6-Oxy-2.3.5-trimethyl-benzylaceton*** bezw. ***2-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-chroman*** $C_{13}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: Chroman-Ring mit CH_3 (oben), CH_3 (links), CH_3 (unten), CH_2–CH_2, O, $C(OH) \cdot CH_3$]

4-Brom-6-oxy-2.3.5-trimethyl-benzylaceton bezw. **7-Brom-2-oxy-2.5.6.8-tetramethyl-chroman** $C_{13}H_{17}O_2Br = HO \cdot C_6Br(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3¹-Brom-4-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzol (Bd. VI, S. 546) beim Kochen mit 100 ccm Aceton und 25 ccm Wasser (ZINCKE, HOHORST, *A.* **353**, 377). — Prismen oder Rhomboeder (aus Alkohol). F: 81—82°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol und Benzin; unlöslich in Alkali.

[Strukturformel: Chroman-Ring mit CH_3 (oben), CH_3 (links), Br, CH_3 (unten), CH_2–CH_2, O, $C(OH) \cdot CH_3$]

Acetat $C_{15}H_{19}O_3Br = C_{13}H_{16}OBr \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 (Z., H., *A.* **353**, 379). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 86—87°. Leicht löslich in Äther, Benzol, schwer in Alkohol.

8. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{20}O_2$.

1. ***Isopropyl-[α-oxy-α-isopropyl-benzyl]-keton, γ-Oxy-δ-oxo-β.ε-dimethyl-γ-phenyl-hexan, Isopropyl-phenyl-isobutyryl-carbinol*** $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Diisobutyryl (Bd. I, S. 797) und Phenylmagnesiumbromid (BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bl.* [3] **35**, 654). — Kp_{11}: gegen 137°. — Geht beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ und Essigsäure in Isopropyl-[α-isopropyliden-benzyl]-keton (Bd. VII, S. 379) über.

2. ***2²-Oxy-2¹-oxo-1-methyl-4-isopropyl-2-isobutyl-benzol, [α-Oxy-isopropyl]-carvacryl-keton, α-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-isobutyrophenon*** $C_{14}H_{20}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Man stellt durch Bromierung von 2-Methyl-5-isopropyl-isobutyrophenon α-Brom-2-methyl-5-isopropyl-isobutyrophenon dar, aus diesem durch Einw. von Natriumacetat das α-Acetoxy-2-methyl-5-isopropyl-isobutyrophenon und verseift letzteres durch Kochen mit Wasser und $CaCO_3$ (VERLEY, D. R. P. 101128; *C.* **1899** I, 959). — Öl. Kp_{15}: 157°. — Das Acetat besitzt einen angenehmen, aber schwachen Veilchengeruch.

9. Bis-dimethylcyclohexenon $C_{16}H_{24}O_2$ =

$$H_2C{<}{C(CH_3)=CH \atop CH(CH_3) \cdot CH_2}{>}C(OH) \cdot HC{<}{CH(CH_3) \cdot CH_2 \atop CO \text{———} CH}{>}C \cdot CH_3 \ (?)$$ s. Bd. VII, S. 61.

10. 2-Campheryl-camphanol-(2)

$C_{20}H_{32}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Camphérylmagnesiumbromid und Campher in siedendem Äther (MALMGREN, *B.* **35**, 3912; **36**, 2632). — Nadeln (aus Ligroin). F: 160°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol (M., *B.* **36**, 2632).

[Strukturformel: H_2C—$C(CH_3)$—CO H_2C——CH——CH_2 / $C(CH_3)_2$ / $C(CH_3)_2$ / H_2C—CH——CH—$C(OH)$—$C(CH_3)$—CH_2]

11. 4-Oxy-1¹-oxo-1-cetyl-benzol, Pentadecyl-[4-oxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-hexadecan, p-Palmitoyl-phenol, p-Oxy-palmitophenon

$C_{22}H_{36}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus p-Äthoxy-palmitophenon (S. 129) durch Erwärmen mit $AlCl_3$ auf 60—70° (AUWERS, *B.* **36**, 3891). — Nadeln (aus Ligroin). F: 78°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer Ligroin und Petroläther (A., *B.* **36**, 3891). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A., *Ph. Ch.* **32**, 42.

Pentadecyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, p-Palmitoyl-anisol, p-Methoxy-palmitophenon $C_{23}H_{38}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von ca. 30 g $AlCl_3$ in ein Gemisch aus 42 g Anisol und 31 g Palmitoylchlorid (KRAFFT, *B.* **21**, 2269). — F: 70,5°; Kp_{15}: 279—280° (K.). $D^{80.5}$: 0,8981; $n_\alpha^{80.5}$: 1,47605 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816). — Gibt bei längerem Kochen mit verd. Salpetersäure Anissäure (K.).

Pentadecyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, p-Palmitoyl-phenetol, p-Äthoxy-palmitophenon $C_{24}H_{40}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$. *B.* Aus Palmitoylchlorid und Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* **21**, 2270). — Blätter (aus Alkohol). F: 69°. Kp_{15}: 288—289°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — Bei der Oxydation durch verd. Salpetersäure entsteht p-Äthoxy-benzoesäure.

12. Cholestanonol $C_{27}H_{46}O_2$ s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729c.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_8O_2$.

1. ***2-Oxy-1³-oxo-1-propenyl-benzol, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-α-propylen, 2-Oxy-benzalacetaldehyd, Salicylalacetaldehyd, 2-Oxy-zimtaldehyd, o-Oxy-zimtaldehyd, o-Cumaraldehyd*** $C_9H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CHO$. *B.* Man läßt 10 Tle. Glyko-o-cumaraldehyd $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CHO$ (s. bei Helicin, Syst. No. 4776) mit Wasser und 1 Tl. Emulsin 3—4 Tage bei 30—40° stehen, nimmt alsdann das Produkt mit Äther auf, konzentriert die äther. Lösung und schüttelt sie dann mit nicht zu viel wäßr. Natriumdisulfitlösung, welche den o-Cumaraldehyd löst. Die Natriumdisulfitlösung wird bei 50—60° durch verd. Schwefelsäure zerlegt (TIEMANN, KEES, *B.* **18**, 1962). — Feine Nadeln. F: 133°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. In der wäßr. Lösung bewirkt Eisenchlorid einen schmutzig roten Niederschlag.

Die Struktur eines 2-Oxy-benzalacetaldehyds $C_9H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CHO$ ist vielleicht in Betracht zu ziehen für die in Syst. No. 2385 als Benzopyranol (s. nebenstehende Formel) behandelte Pseudobase der Benzopyroxoniumsalze.

CH=CH
CH·OH
O

2-Methoxy-zimtaldehyd, o-Cumaraldehyd-methyläther $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CHO$. *V.* Im Cassiaöle (von Cinnamomum Cassia) (BERTRAM, KÜRSTEN, *J. pr.* [2] **51**, 316). — *B.* Bei längerem Stehen von Salicylaldehyd-methyläther mit Acetaldehyd und verd. Natronlauge (B., K.). — Platten (aus Alkohol). F: 45—46°. Kp: 295° (teilweise Zers.); Kp_{12}: 160—161°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, schwerer in Ligroin. Leicht zersetzlich. — Liefert bei der Oxydation mit Silberoxyd in Wasser o-Methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 182—183° (Syst. No. 1081). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung erhält man Methyläthersalicylsäure. Beim Eintragen in schmelzendes Kali entsteht Salicylsäure.

Glykosido-o-cumaraldehyd, Glyko-o-cumaraldehyd $C_{15}H_{18}O_7 = C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CHO$ s. bei Helicin, Syst. No. 4776.

2-[β-Formyl-vinyl]-phenoxyessigsäure, [2-Oxy-zimtaldehyd]-O-essigsäure, o-Cumaraldehyd-O-essigsäure $C_{11}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CHO$. *B.* Eine verd. Lösung von 2-Formyl-phenoxyessigsäure wird mit 5%iger Natronlauge genau neutralisiert und bei 50—60° mit einer kalten, wäßr. Lösung von etwas über 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd allmählich versetzt, indem man durch etwas Natronlauge die Lösung stets schwach alkalisch erhält (ELKAN, *B.* **19**, 3048). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 153°.

2-Methoxy-zimtaldoxim, o-Cumaraldehyd-methyläther-oxim $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}N \cdot OH$. *B.* Aus o-Cumaraldehyd-methyläther mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in verd. Alkohol (BERTRAM, KÜRSTEN, *J. pr.* [2] **51**, 318). — Nadeln (aus Benzol). F: 125—126°.

3-Nitro-2-oxy-zimtaldehyd, 3-Nitro-o-cumaraldehyd $C_9H_7O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH{:}CH \cdot CHO$. *B.* Bei 6-stdg. Stehen einer Lösung von 100 g des trocknen Natriumsalzes des 3-Nitro-salicylaldehydes in $2^3/_4$ Liter Wasser mit 70 g käuflichem Acetaldehyd und 180 g 10%iger Natronlauge; man fällt durch 125 g 20%iger Salzsäure (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **20**, 1933). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 133°. Reichlich löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther.

Methyläther $C_{10}H_9O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH{:}CH \cdot CHO$. *B.* Aus dem Silbersalze des 3-Nitro-o-cumaraldehyds und CH_3I in Äther (v. M., K., *B.* **22**, 1716). — Gelbe Prismen

(aus Alkohol). F: 115°. — Bei der Oxydation mit Silberoxyd in Alkohol erhält man 3-Nitro-2-methoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 193° (Syst. No. 1081). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 140° entsteht 8-Nitro-chinolin (Syst. No. 3077).

5-Nitro-2-oxy-zimtaldehyd, 5-Nitro-o-cumaraldehyd $C_9H_7O_4N = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CHO$. *B.* Bei 6-stdg. Stehen einer Lösung von 100 g des trocknen Natriumsalzes des 5-Nitro-salicylaldehydes in 2,5 Liter Wasser mit 60 g käuflichem Acetaldehyd und 150 g 10%iger Natronlauge; man fällt durch 105 g 20%iger Salzsäure (v. M., K., *B.* **20**, 1932). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 200° (Zers.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig.

2. ***3-Oxy-1³-oxo-1-propenyl-benzol, γ-Oxo-α-[3-oxy-phenyl]-α-propylen, 3-Oxy-benzalacetaldehyd, 3-Oxy-zimtaldehyd, m-Oxy-zimtaldehyd, m-Cumaraldehyd*** $C_9H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$.

3-[β-Formyl-vinyl]-phenoxyessigsäure, [3-Oxy-zimtaldehyd]-O-essigsäure $C_{11}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$. *B.* Aus 3-Formyl-phenoxyessigsäure, Acetaldehyd und verd. Natronlauge (Elkan, *B.* **19**, 3048). — Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H_2O in Nadeln. Schmilzt bei 100° unter Verlust des Krystallwassers.

3. ***4-Oxy-1³-oxo-1-propenyl-benzol, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-α-propylen, 4-Oxy-benzalacetaldehyd, 4-Oxy-zimtaldehyd, p-Oxy-zimtaldehyd, p-Cumaraldehyd*** $C_9H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$.

4-Methoxy-zimtaldehyd, p-Cumaraldehyd-methyläther $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$. *V.* Im Esdragonöl, zu 0,5—0,6% (in alten Ölen bis zu 4,5%), neben anderen Produkten (Daufresne, *C. r.* **145**, 875; *C.* **1908** I, 1058; *Bl.* [4] **3**, 334; *A. ch.* [8] **13**, 409). — *B.* Aus Anisaldehyd und Acetaldehyd in alkoh.-alkal. Lösung (Scholtz, Wiedemann, *B.* **36**, 853). — Gelbe Nadeln (aus wenig Alkohol durch Wasser). Riecht schwach zimtaldehydartig (Sch., W.). F: 58° (Sch., W.). Kp_{14}: 173—176° (Sch., W.); Kp_{13}: 170°; Kp_{15}: 171° (D.). D^0: 1,137 (D.). Sehr leicht löslich in Alkohol (Sch., W.). — Wird durch $KMnO_4$ in saurer Lösung zu Anissäure, durch Ag_2O in alkal. Lösung zu p-Methoxy-zimtsäure oxydiert (D.). Verbindet sich augenblicklich mit Natriumdisulfit unter Bildung einer krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Verbindung (D.).

4-[β-Formyl-vinyl]-phenoxyessigsäure, [4-Oxy-zimtaldehyd]-O-essigsäure $C_{11}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$. *B.* Aus 4-Formyl-phenoxyessigsäure, Acetaldehyd und verd. Natronlauge (Elkan, *B.* **19**, 3049). — Undeutliche Krystalle (aus Wasser). F: 182°.

4-Methoxy-zimtaldoxim $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus der Disulfitverbindung des 4-Methoxy-zimtaldehyds und salzsaurem Hydroxylamin (Daufresne, *C. r.* **145**, 875; *Bl.* [4] **3**, 334; *A. ch.* [8] **13**, 413). — F: 154°.

4.4'-Dimethoxy-zimtaldazin, Bis-[4-methoxy-cinnamal]-hydrazin $C_{20}H_{20}O_2N_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N-]_2$. *B.* Aus 4-Methoxy-zimtaldehyd und Hydrazinsulfat in alkal. Lösung (Rotarski, *B.* **41**, 1998). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). Schmelzpunkt: 210°, Klärungspunkt: 218°; hat eine krystallinisch-flüssige Phase. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote Färbung.

4-Methoxy-zimtaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Methoxy-zimtaldehyd, salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat (Scholtz, Wiedemann, *B.* **36**, 854). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 199° (Sch., W.), 222° (Daufresne, *C. r.* **145**, 875; *Bl.* [4] **3**, 334; *A. ch.* [8] **13**, 412). Löslich in Äther und Alkohol, sehr wenig in Benzol (D.).

4. ***1³-Oxy-1¹-oxo-1-allyl-benzol, [β-Oxy-vinyl]-phenyl-keton, α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-α-propylen, Oxymethylen-acetophenon, β-Benzoyl-vinylalkohol*** $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot OH$ ist desmotrop mit Benzoylacetaldehyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHO$ (Bd. VII, S. 679).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_2$.

1. ***2-Oxy-1³-oxo-1-butenyl-benzol, Methyl-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-α-butylen, 2-Oxy-benzalaceton, Salicylalaceton, „o-Cumarsäure-methylketon"*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Glykosido-salicylalaceton $C_6H_{11}O_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ (s. Helicin, Syst. No. 4776) wird von Emulsin in Glykose und Salicylalaceton gespalten (Tiemann, Kees, *B.* **18**, 1966). Man versetzt die Lösung von 50 g Salicylaldehyd in 140 g 10%-iger Natronlauge allmählich, abwechselnd, mit 50 g Aceton und 200 ccm 10%iger Natronlauge, fügt Wasser bis zum Vol. von 2 Litern hinzu, läßt 3 Tage lang stehen und fällt mit Salzsäure (Harries, *B.* **24**, 3180). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139°

(T., K.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Äther (T., K.; H.). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief blauviolett gefärbt (H.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser 2-Oxy-benzylaceton (H.; H., BUSSE, *B.* **28**, 501). Gibt mit Chlorwasserstoff bei ca. 18° ein Additionsprodukt (s. u.) (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 85). Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Methyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2385) (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **356**, 299). — $C_{10}H_{10}O_2 + HCl$. Dunkelrotviolett, unbeständig (FR., C.).

Die Struktur eines 2-Oxy-benzalacetons $C_{10}H_{10}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ ist vielleicht in Betracht zu ziehen für die Syst. No. 2385 als 2-Methyl-benzopyranol (s. nebenstehende Formel) behandelte Pseudobase der 2-Methyl-benzopyroxoniumsalze.

CH=CH, O—C(OH)·CH_3

Glykosido-salicylalaceton („Glyko-o-cumarsäuremethylketon") $C_{16}H_{20}O_7$ = $C_6H_{11}O_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ s. bei Helicin, Syst. No. 4776.

2-[β-Acetyl-vinyl]-phenoxyessigsäure, Salicylalaceton-O-essigsäure $C_{12}H_{12}O_4$ = $HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer warmen, verdünnten, schwach alkalisch gemachten Lösung von 2-formyl-phenoxyessigsaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. reinem Aceton; man fällt, nach halbstündigem Erwärmen im Wasserbade durch verd. Schwefelsäure (ELKAN, *B.* **19**, 3050). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 108°.

Salicylalacetoxim $C_{10}H_{11}O_2N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C\cdot(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Salicylalaceton und Hydroxylamin in verd. alkoh. Lösung (HARRIES, *B.* **24**, 3182). — Krystalle (aus Benzol durch Ligroin). F: 84—85°. Schwer löslich in warmem Alkohol, Ligroin und Benzol, leichter in Äther. Leicht löslich in Alkalien.

Salicylalaceton-semicarbazon $C_{11}H_{13}O_2N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Stehenlassen einer alkoh. Lösung von Salicylalaceton mit einer Lösung von Natriumacetat und salzsaurem Semicarbazid (BORSCHE, MERKWITZ, *B.* **37**, 3184). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207° (Zers.). — Liefert bei kurzem (ca. 8 Minuten langem) Kochen mit Anilin Salicylalaceton-phenylsemicarbazon $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1632); bei etwas längerem Kochen mit Anilin entstehen neben diesem symm. Diphenyl-harnstoff, Salicylaldazin und eine alkaliunlösliche, bei 249—250° schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $C_{16}H_{13}O_3N_2$.

5-Brom-2-oxy-benzalaceton, [5-Brom-salicylal]-aceton $C_{10}H_9O_2Br = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-salicylaldehyd, Aceton und Natronlauge (v. KOSTANECKI, SCHNEIDER, *B.* **29**, 1892). — Prismen. F: 154—155°. Löslich in Alkalien mit orangegelber Farbe. Wird durch konz. Schwefelsäure orange gefärbt.

Äthyläther $C_{12}H_{13}O_2Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-benzalaceton mit Äthylbromid in üblicher Weise (v. K., SCH., *B.* **29**, 1892). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Acetat $C_{12}H_{11}O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89—90° (v. K., SCH., *B.* **29**, 1893).

2. ***3-Oxy-1³-oxo-1-butenyl-benzol, Methyl-[3-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[3-oxy-phenyl]-α-butylen, 3-Oxy-benzalaceton*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$.

3-[β-Acetyl-vinyl]-phenoxyessigsäure, [3-Oxy-benzalaceton]-O-essigsäure $C_{12}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-formyl-phenoxyessigsaurem Natrium in alkalisch gemachter Lösung mit Aceton (ELKAN, *B.* **19**, 3050). — Prismen. F: 122°.

3. ***4-Oxy-1³-oxo-1-butenyl-benzol, Methyl-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-α-butylen, 4-Oxy-benzalaceton*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben Bis-[4-oxy-benzal]-aceton, durch Zufügen von konz. Salzsäure zur Lösung von p-Oxy-benzaldehyd in eisgekühltem Aceton (ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **36**, 134). — Nadeln (aus Wasser). F: 102—103° (Z., M., *B.* **36**, 134). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Wasser; Lösung in Alkalien und Soda hell orangegelb (Z., M., *B.* **36**, 134). Bildet mit Säuren gefärbte Salze (Z., M., *B.* **36**, 134). — $2\,C_{10}H_{10}O_2 + HBr$. *B.* Durch Einw. von Bromwasserstoff auf eine Lösung von 4-Oxy-benzalaceton in Eisessig (Z., M., *B.* **38**, 760). Bräunlichrote, blauschillernde Blättchen, die ein gelbes Pulver geben. Regeneriert mit Wasser 4-Oxy-benzalaceton. — $C_{10}H_{10}O_2 + HBr$. *B.* Aus dem trocknen 4-Oxy-benzalaceton mit Bromwasserstoff (Z., M., *B.* **38**, 759). Rotbraun; verliert innerhalb 3 Tagen $^1/_2$ Mol. HBr. Regeneriert mit Wasser 4-Oxy-benzalaceton.

4-Methoxy-benzalaceton, Anisalaceton $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *Darst.* Eine Lösung von 5 g Anisaldehyd in einem Gemisch von 11 g Aceton und 500 g Wasser wird nach Zusatz von 50 g 10%iger Natronlauge tüchtig durchgeschüttelt und 12 Stdn. stehen gelassen (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 363). Man läßt ein mit Alkohol bis zur

annähernd klaren Lösung versetztes Gemisch von 20 g Anisaldehyd, 40 g Aceton und 1 Liter Wasser mit 20 g 10%iger Natronlauge 24 Stdn. stehen (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1191). — Blättchen (aus Äther oder Methylalkohol oder Essigester). F: 73° (E., GR.), 72—74° (BAE., V.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (E., GR.). Löst sich in Salzsäure mit gelber Farbe (BAE., V.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 85). Absorptionsspektrum: BAKER, *Soc.* **91**. 1493. — Wird beim Erwärmen mit einer Lösung von NaClO unter Bildung von Chloroform zu 4-Methoxy-zimtsäure oxydiert (E., GR.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 4-Methoxy-benzylaceton und β.η-Dioxo-δ.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-octan (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 236). Beim Einleiten nitroser Gase [aus As_2O_3 und Salpetersäure (D: 1,32)] in eine absol.-äther. Suspension des Anisalacetons unter Kühlung entstehen Anisalacetonpseudonitrosit (s. u.) und die unbeständige Verbindung $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot NO)\cdot CH(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$, welche beim Schütteln in äther. Lösung mit nicht überschüssiger Natronlauge α-Nitro-α-anisal-aceton liefert (WIELAND, BLOCH, *A.* **340**, 77, 81). Anisalaceton liefert beim Eintragen in auf 0° abgekühlte Salpeterschwefelsäure 3-Nitro-4-methoxy-benzalaceton (E., GR.). Gibt mit HCl (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 85), mit Jod + HI (HANTZSCH, DENSTORFF, *A.* **349**, 43), mit H_2SO_3 (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4051), mit H_3PO_4 und mit Dichloressigsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1903** II, 284) Additionsprodukte. Liefert bei der Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther als Hauptprodukt ε-Oxo-γ-[4-methoxy-phenyl]-hexan (S. 126) (KOHLER, *Am.* **38**, 542).

$C_{11}H_{12}O_2 + HCl$. *B.* Aus Anisalaceton und Chlorwasserstoff bei + 18° (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 85). Entfärbt sich mit Wasser unter teilweiser Rückbildung von Anisalaceton. — $C_{11}H_{12}O_2 + 2HCl$. *B.* Aus Anisalaceton und Chlorwasserstoff bei — 18° (F., C., *G.* **38** II, 86). Gelbes Pulver. Zersetzt sich mit Wasser unter Rückbildung von Anisalaceton. — $2C_{11}H_{12}O_2 + HI + I_4$. *B.* Aus Anisalaceton mit Jod in CCl_4-Lösung, zweckmäßig unter Zusatz von etwas benzolischer Jodwasserstofflösung (HANTZSCH, DENSTORFF, *A.* **349**, 43). — Blauschwarze Blättchen. Zersetzt sich bei 116—122°.

Verbindung von Anisalaceton mit schwefliger Säure $C_{11}H_{14}O_5S$ („Anisalacetonhydrosulfonsäure"). *B.* Beim Schütteln von Anisalaceton mit wäßr. ca. 6%iger schwefliger Säure (KNOEVENAGEL, MORISSE, *B.* **37**, 4051). Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Anisalaceton mit Kaliumdisulfit und Wasser (K., M.). — $NaC_{11}H_{13}O_5S + H_2O$. Weiße Nädelchen (aus Alkohol); leicht löslich in Wasser. — $KC_{11}H_{13}O_5S + H_2O$. Nädelchen (aus Alkohol). — $Ba(C_{11}H_{13}O_5S)_2 + 2H_2O$. Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol); leicht löslich in Wasser.

Anisalacetonpseudonitrosit $C_{22}H_{24}O_{10}N_4 = [CH_3\cdot CO\cdot CH(NO_2)\cdot CH(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)]_2 N_2O_2$. *B.* Beim Einleiten nitroser Gase [aus As_2O_3 und Salpetersäure (D: 1,32)] in eine Suspension von Anisalaceton in absol. Äther unter starker Kühlung (WIELAND, BLOCH, *A.* **340**, 77). — Weißes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 111° unter Rotfärbung. Gibt in Benzollösung mit konz. Schwefelsäure Rotfärbung. — Bei der Einw. von alkoh. Kali in der Kälte entsteht untersalpetrige Säure und α-Nitro-α-anisal-aceton. Beim Kochen mit Alkohol entsteht 3-Nitro-4-oxy-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrrol (Syst. No. 3137).

4-Acetoxy-benzalaceton $C_{12}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-benzalaceton mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **36**, 134). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 80—81°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig.

4-[β-Acetyl-vinyl]-phenoxyessigsäure, [4-Oxy-benzalaceton]-O-essigsäure $C_{12}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-formyl-phenoxyessigsaurem Natrium in schwach alkalisch gemachter Lösung mit Aceton (ELKAN, *B.* **19**, 3051). — F: 177—178°.

[4-Methoxy-benzal]-acetoxim, Anisalacetoxim $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$. *B.* Aus einer alkoh. Lösung von Anisalaceton mit molekularen Mengen salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr. Lösung (HARRIES, TIETZ, *A.* **330**, 242). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120° (H., T.). Löslich in Alkohol, Eisessig, Äther (H., T.). — Liefert mit salpetriger Säure das Oxim des [4-Methoxy-phenacyl]-furoxans (Syst. No. 4642) (H., T.; vgl. WIELAND, SEMPER, *A.* **358**, 44). Mit verd. Salpetersäure entsteht [4-Methoxy-phenacyl]-furoxan (H., T.).

3.5-Dijod-4-oxy-benzalaceton $C_{10}H_8O_2I_2 = HO\cdot C_6H_2I_2\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von konz. Natronlauge in die mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Aceton versetzte Lösung von 3.5-Dijod-4-oxy-benzaldehyd in verd. Natronlauge; man fällt die nach 5—6 Tagen mit Wasser verd. Lösung durch verd. Schwefelsäure (PAAL, MOHR, *B.* **29**, 2306). — Kügelchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Ziemlich leicht löslich, außer in Ligroin.

3-Nitro-4-methoxy-benzalaceton, [3-Nitro-anisal]-aceton $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man trägt Anisalaceton in mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure

versetzte, auf 0^0 abgekühlte konz. Schwefelsäure allmählich ein, gießt nach einiger Zeit auf Eis und schüttelt den gebildeten Niederschlag wiederholt mit wenig Essigester aus; den ungelösten Teil löst man in Benzol und fällt die Lösung mit Ligroin (EINHORN, GRABFIELD, *A.* **243**, 364). Entsteht auch aus 3-Nitro-4-methoxy-benzaldehyd, 1 Mol.-Gew. Aceton in $1^0/_0$iger wäßr. Lösung und der 10-fachen Menge $10^0/_0$iger Natronlauge (E., G.). — Feine Nadeln (aus Wasser). F: 159^0. Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin und Essigester. — Wird von $KMnO_4$ zu 3-Nitro-anissäure oxydiert.

α-Nitro-α-[4-methoxy-benzal]-aceton, α-Nitro-α-anisal-aceton $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten nitroser Gase [aus As_2O_3 und Salpetersäure (D: 1,32)] in eine Suspension von Anisalaceton in Äther unter Kühlung entsteht neben Anisalacetonpseudonitrosit (S. 132) die unbeständige Verbindung $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot NO) \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$, welche beim Schütteln der äther. Lösung mit (nicht überschüssiger) Natronlauge α-Nitro-α-anisal-aceton liefert (WIELAND, BLOCH, *A.* **340**, 81). Bei der Einw. von alkoh. Kali auf Anisalacetonpseudonitrosit (W., B., *A.* **340**, 79). — Vierseitige Prismen (aus Methylalkohol). F: 124^0. Löslich in Benzol; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther. — Addiert kein Halogen. Die äther. Lösung gibt beim Schütteln mit Natronlauge Anisal-nitromethan $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot NO_2$; sie liefert mit alkoh. Ammoniak Nitroaceton und Anisaldehyd. Konz. Schwefelsäure erzeugt Orangefärbung.

4. ***1^1-Oxy-1^3-oxo-1-butenyl-benzol, α-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-α-butylen, α-Oxy-β-acetyl-styrol, [α-Oxy-benzal]-aceton*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot CO \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Benzoylaceton $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Bd. VII, S. 680.

[α-Äthoxy-benzal]-aceton $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzalacetondibromid und alkoh. Kali (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1180). — Gelbes Öl. Kp_{20}: $167-169^0$.

5. ***1^2-Oxy-1^3-oxo-1-butenyl-benzol, β-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-α-butylen, α-Oxy-α-benzal-aceton*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Methylbenzyldiketon $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, Bd. VII, S. 685.

α-Phenoxy-α-benzal-aceton $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenoxyaceton und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in $10^0/_0$iger Natronlauge oder in mit HCl gesättigtem Äther (STOERMER, WEHLN, *B.* **35**, 3553). — Krystalle (aus verd. Alkohol); F: 102^0. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser, Petroläther. Die rotbraune Lösung in konz. Schwefelsäure entfärbt sich auf Zusatz von Wasser. — Wird von $KMnO_4$ in alkal. Lösung zu Benzoesäure, von Natriumhypochloritlösung zu α-Phenoxy-zimtsäure oxydiert. Natriumamalgam reduziert die alkoholisch-essigsaure Lösung zu α-Phenoxy-α-benzyl-aceton.

α-Phenoxy-α-benzal-acetoxim $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Durch Oximierung von α-Phenoxy-α-benzal-aceton in alkoholischer, stark alkalischer Lösung im Wasserbade (ST., W., *B.* **35**, 3554). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169^0. Leicht löslich in Äther und absol. Alkohol.

α-Phenoxy-α-benzal-aceton-semicarbazon $C_{17}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nadeln. F: 216^0; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (ST., W., *B.* **35**, 3554).

6. ***1^3-Oxy-1^1-oxo-1-crotyl-benzol, γ-Oxy-α-oxo-α-phenyl-β-butylen, β-Oxy-α-benzoyl-α-propylen*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(OH) \cdot CH_3$ ist desmotrop mit Benzoylaceton $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, Bd. VII, S. 680.

β-Äthoxy-α-benzoyl-α-propylen $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_3$. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Kochen einer alkoh. Lösung von Benzoylaceton und Orthoameisensäure-triäthylester in Gegenwart von $FeCl_3$ (CLAISEN, *B.* **40**, 3909). — Angenehm riechendes Öl. Kp_{13}: $162-164^0$. D^{15}: 1,058. — Wird leicht zu Benzoylaceton verseift. Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-methylalkoholischem Kali 5-Methyl-3-phenylisoxazol (Syst. No. 4196) (CL., *B.* **40**, 3910; CL., Privatmitt.).

β-Acetoxy-α-benzoyl-α-propylen $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben Diacetyl-benzoyl-methan (Bd. VII, S. 865) und Benzoylaceton bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid auf 1 Mol.-Gew. Natriumbenzoylaceton (Bd. VII, S. 680); man entfernt die Nebenprodukte durch Schütteln der äther. Lösung mit verd. Natronlauge, wobei β-Acetoxy-α-benzoyl-α-propylen in der äther. Lösung bleibt (NEF, *A.* **277**, 62). Entsteht auch bei 8-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton mit 3 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf 170^0 (N.). — Flüssig. Siedet unter Abspaltung von wenig Essigsäure unter 22 mm Druck bei 170^0. — Wird von alkoh. Natriumäthylat (1 Mol.-Gew.) glatt in Natriumbenzoylaceton und Essigsäureester zerlegt.

7. ***3-Oxy-4²-oxo-1-methyl-4-[4¹-metho-äthenyl]-benzol, α-Oxo-β-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-α-propylen*** $C_{10}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(CH_3){:}CO$.

Verbindung $C_{12}H_9O_5NBr_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6Br_3(CH_3) \cdot C(CH_3){:}CBr \cdot O \cdot NO_2$[1]. *B.* Durch Einw. von Silbernitrat auf das Acetat des Pentabromdehydrothymols (Bd. VI, S. 578) in alkoh. Lösung (BAEYER, SEUFFERT, *B.* **34**, 49). — F: 89°. — Beim Behandeln mit alkoh. Kali entsteht Tetrabromdimethylcumaron (Syst. No. 2367).

8. ***1-Oxy-2-oxo-1-methyl-hydrinden, 1-Oxy-1-methyl-hydrindon-(2)*** $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_4{<}{}^{C(CH_3)(OH)}_{CH_2}{>}CO$.

3.3-Dichlor-5-brom-1-methoxy-1-methyl-hydrindon-(2) $C_{11}H_9O_2Cl_2Br = C_6H_3Br{<}{}^{C(CH_3)(O \cdot CH_3)}_{CCl_2}{>}CO$. *B.* Aus 1.3.3-Trichlor-5-brom-1-methyl-hydrindon-(2) (Bd. VII, S. 371) in 4 Tln. Methylalkohol mit 2 Tln. 10%iger Natriummethylatlösung (FRIES, HEMPELMANN, *B.* **42**, 3387). — Schuppen (aus kaltem Methylalkohol + Wasser). F: 108°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Eisessig, löslich in Methylalkohol, schwerer in Benzin und Petroläther. — Sehr unbeständig. Wird beim Kochen in Methylalkohol zersetzt. Gibt mit 5 Tln. Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur 3.3-Dichlor-5-brom-1-methylen-hydrindon-(2) und 3.3-Dichlor-5-brom-1-acetoxy-1-methyl-hydrindon-(2).

3.3-Dichlor-5-brom-1-acetoxy-1-methyl-hydrindon-(2) $C_{12}H_9O_3Cl_2Br = C_6H_3Br{<}{}^{C(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)}_{CCl_2}{>}CO$. *B.* Aus 3.3-Dichlor-5-brom-1-methoxy-1-methyl-hydrindon-(2) mit 5 Tln. Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur neben 3.3-Dichlor-5-brom-1-methylen-hydrindon-(2) (F., H., *B.* **42**, 3388). — Tafeln (aus Benzin). F: 126—133°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer in Benzin, sehr wenig in Petroläther.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_2$.

1. ***2-Oxy-1³-oxo-1-[penten-(1¹)-yl]-benzol, Äthyl-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-α-amylen*** $C_{11}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyläthylketon und Salicylaldehyd in Gegenwart von Natronlauge (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 24; AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4423). — Krystalle (aus Benzol). F: 118—119° (A., V.). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure 2-Äthyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2385) (D., v. F.). Gibt in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat Äthyl-[2-methoxy-styryl]-keton (s. u.) (A., V.). Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol + Eisessig 3-Äthyl-1-phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-pyrazolin (Syst. No. 3509) (A., V.).

Die Struktur eines Äthyl-[2-oxy-styryl]-ketons $C_{11}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ist vielleicht in Betracht zu ziehen für die in Syst. No. 2385 als 2-Äthyl-benzopyranol (s. nebenstehende Formel) behandelte Pseudobase der 2-Äthyl-benzopyroxoniumsalze.

$C_6H_4{<}{}^{CH=CH}_{O-C(OH) \cdot C_2H_5}$

Äthyl-[2-methoxy-styryl]-keton $C_{12}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-[2-oxy-stryryl]-keton in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4425). — Gelbliches Öl. — Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol + Eisessig 3-Äthyl-1-phenyl-5-[2-methoxy-phenyl]-pyrazolin.

2. ***1¹-Oxy-1³-oxo-1-[penten-(1¹)-yl]-benzol, α-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-α-amylen, α-Oxy-β-propionyl-styrol*** $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH){:}CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ist desmotrop mit ω-Propionyl-acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, Bd. VII, S. 687.

α-Äthoxy-β-propionyl-styrol $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5){:}CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propionyl-phenylacetylen und alkoh. Natriumäthylatlösung in Gegenwart von Phenol (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **139**, 209; *Bl.* [3] **33**, 137). — Farbloses Öl. Kp_{18}: 167—170°; D_0^{20}: 0,972; färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ rasch rot (M., B., *C. r.* **139**, 209; *Bl.* [3] **33**. 138). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure ω-Propionyl-acetophenon (M., B., *C. r.* **139**, 209; *Bl.* [3] **33**, 138). Mit Hydroxylamin entsteht 3-Äthyl-5-phenyl-isoxazol (Syst. No. 4196) (M., B., *Bl.* [3] **33**, 145). Mit Hydrazin entsteht 3-Äthyl-5-phenyl-pyrazol (Syst. No. 3483) (M., B., *Bl.* [3] **33**, 147).

α-[2-Methoxy-phenoxy]-β-propionyl-styrol $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3){:}CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Propionyl-phenylacetylen und Guajacolnatrium in Gegenwart von

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung in Bd. VI, S. 578.

Guajacol (M., B., *C. r.* **139**, 210; *Bl.* [3] **33**, 141). — Weiße Prismen (aus Petroläther). F: 76—77°. Kp_{17}: 231°. Färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ nur sehr langsam rot. — Liefert beim Verseifen langsam ω-Propionyl-acetophenon.

3. ***2-Oxy-1³-oxo-1-[1²-metho-butenyl]-benzol, γ-Oxo-β-methyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-butylen, 2-Oxy-β-methyl-β-acetyl-styrol*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$.

Die Struktur eines 2-Oxy-β-methyl-β-acetyl-styrols $C_{11}H_{12}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$ ist vielleicht in Betracht zu ziehen für die in Syst. No. 2385 als 2.3-Dimethyl-benzopyranol (s. nebenstehende Formel) behandelte Pseudobase der 2.3-Dimethyl-benzopyroxoniumsalze.

C_6H_4 <CH=C·CH₃ / O—C(OH)·CH₃> (Formel)

4. ***1²'-Oxy-1¹-oxo-1-[1²-methylen-butyl]-benzol, α-Oxy-γ-oxo-β-äthyl-γ-phenyl-α-propylen, α-Oxymethylen-butyrophenon, β-Äthyl-β-benzoyl-vinylalkohol*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5):CH\cdot OH$ ist desmotrop mit α-Benzoyl-butyraldehyd $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_2H_5)\cdot CHO$, Bd. VII, S. 688.

α-Acetoxymethylen-butyrophenon, β-Äthyl-β-benzoyl-vinylacetat $C_{13}H_{14}O_3$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_2H_5):CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Benzoyl-butyraldehyd mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 160—170° (Bishop, Claisen, Sinclair, *A.* **281**, 397). — Dickflüssig. Kp_{13}: 167—168°.

5. ***4-Oxy-3³-oxo-1-methyl-3-butenyl-benzol, Methyl-[6-oxy-3-methyl-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-α-butylen, 6-Oxy-3-methyl-benzalaceton*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 1-wöchigem Stehen von 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd mit Aceton in Gegenwart von Natronlauge (Borsche, Merkwitz, *B.* **37**, 3186). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 128—129°.

Semicarbazon $C_{12}H_{15}O_2N_3$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH:CH\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 6-Oxy-3-methyl-benzalaceton mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung (B., M., *B.* **37**, 3186). — Krystalle (aus Alkohol). F: 203°. — Liefert beim Kochen mit Anilin 6-Oxy-3-methyl-benzalaceton-phenylsemicarbazon, ferner Carbanilid, 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-benzaldazin und andere Produkte.

6. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(5.6.7.8), 4-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1)*** $C_{11}H_{12}O_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot CH_2\\ |\\ H_2C\cdot CH_2\end{matrix}>C_6H_2(OH)\cdot CHO$.

B. Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 5 g ar. Tetrahydro-α-naphthol, 25 g Benzol, 12 g $AlCl_3$ und 10 ccm wasserfreier Blausäure ein, läßt 2—3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser (Gattermann, *A.* **357**, 333). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 138—139°. — Gibt mit $FeCl_3$ gelbgrüne Färbung.

4-Methoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1) $C_{12}H_{14}O_2$ = $CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_{10}\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyd-(1) mit Natriummethylat und CH_3I im geschlossenen Rohr auf 100° (G., *A.* **357**, 334). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58—59°.

Azin des 4-Oxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthaldehyds-(1) $C_{22}H_{24}O_2N_2$ = $HO\cdot C_{10}H_{10}\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_{10}H_{10}\cdot OH$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 260° (G., *A.* **357**, 333).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_2$.

1. ***2-Oxy-1³-oxo-1-[hexen-(1¹)-yl]-benzol, Propyl-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-α-hexylen*** $C_{12}H_{14}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man trägt 10 g Methyl-propyl-keton und 50 ccm 10%iger Natronlauge portionsweise abwechselnd in die Lösung von 10 g Salicylaldehyd in 28 g 10%iger Natronlauge ein, füllt mit Wasser bis 400 ccm auf und fällt nach 8 Tagen mit Salzsäure (Harries, Busse, *B.* **29**, 376). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 116° (H., B.). 1 ccm siedender Alkohol löst 1 g; unlöslich in Ligroin (H., B.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser entsteht Propyl-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton (H., B.). Mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht 3-Propyl-1-phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-pyrazolin (Syst. No. 3509) (Auwers, Voss, *B.* **42**, 4424; vgl. H., B.).

2. ***1[1]-Oxy-1[3]-oxo-1-[hexen-(1[1])-yl]-benzol, α-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-α-hexylen, α-Oxy-β-butyryl-styrol*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot C(OH):CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$ ist desmotrop mit ω-Butyryl-acetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$, Bd. VII, S. 689.

α-Äthoxy-β-butyryl-styrol $C_{14}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyryl-phenyl-acetylen und alkoh. Natriumäthylatlösung in Gegenwart von Phenol (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **139**, 209; *Bl.* [3] **33**, 134). — Kp_{10}: 155—158°; D_0^{20}: 1,013; n_D^{20}: 1,543; färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$-Lösung rasch rot (M., B., *C. r.* **139**, 209; *Bl.* [3] **33**, 137). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure ω-Butyryl-acetophenon (M., B., *C. r.* **139**, 209; *Bl.* [3] **33**, 136). Mit Hydroxylamin entsteht 3-Propyl-5-phenyl-isoxazol (Syst. No. 4196) (M., B., *Bl.* [3] **33**, 144), mit Hydrazin 3-Propyl-5-phenyl-pyrazol (Syst. No. 3483) (M., B., *Bl.* [3] **33**, 149).

α-Phenoxy-β-butyryl-styrol $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_6H_5):CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Butyryl-phenyl-acetylen und Phenolnatrium in Gegenwart von Phenol (M., B., *C. r.* **139**, 210; *Bl.* [3] **33**, 140). — Weiße Prismen (aus niedrig siedendem Petroläther). F: 55°; Kp_{11}: 206—209° (korr.); leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther; färbt sich in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ nur langsam rot (M., B., *C. r.* **139**, 210; *Bl.* [3] **33**, 141). — Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure ω-Butyryl-acetophenon (M., B., *C. r.* **139**, 210; *Bl.* [3] **33**, 141). Mit Hydroxylamin entsteht 3-Propyl-5-phenyl-isoxazol (M., B., *Bl.* [3] **33**, 146).

3. ***1[5]-Oxy-1[3]-oxo-1-[hexen-(1[1])-yl]-benzol, [β-Oxy-propyl]-styryl-keton, ε-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-α-hexylen*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-styryl-ketoxim, ζ.ζ.ζ-Trichlor-ε-oxy-γ-oximino-α-phenyl-α-hexylen, Chloral-benzalacetoxim $C_{12}H_{12}O_2NCl_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Aus Benzalacetoxim und Chloral (GIGLI, *G.* **28** II, 86). — Krystalle (aus Benzol durch Ligroin). F: 113—114°.

4. ***1[3]-Oxy-1[5]-oxo-1-[hexen-(1[1])-yl]-benzol, Methyl-[β-oxy-γ-benzal-propyl]-keton, γ-Oxy-ε-oxo-α-phenyl-α-hexylen, Styryl-acetonyl-carbinol*** $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[β-phenylthio-γ-benzal-propyl]-keton, γ-Phenylthio-ε-oxo-α-phenyl-α-hexylen $C_{18}H_{18}OS = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3 g Cinnamalaceton und 2 g Thiophenol mit einigen Tropfen Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 465). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 53—54°. Leicht löslich in Alkohol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe.

Methyl-[β-p-tolylsulfon-γ-benzal-propyl]-keton, γ-p-Tolylsulfon-ε-oxo-α-phenyl-α-hexylen $C_{19}H_{20}O_3S = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und Cinnamalaceton in kaltem Aceton (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 182). — Krystalle. F: 125—126°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Einw. von Chlorkalklösung und $KMnO_4$ β-p-Tolylsulfon-propionsäure.

5. ***2-Oxy-1[3]-oxo-1-[1[2]-metho-penten-(1[1])-yl]-benzol, γ-Oxo-β-methyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-amylen, α-[2-Oxy-benzal]-diäthylketon, α-Salicylal-diäthylketon*** $C_{12}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Die Struktur eines α-[2-Oxy-benzal]-diäthylketons $C_{12}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$ ist vielleicht in Betracht zu ziehen für die in Syst. No. 2385 als 3-Methyl-2-äthyl-benzopyranol (s. nebenstehende Formel) behandelte Pseudobase der 3-Methyl-2-äthyl-benzopyroxoniumsalze.

[Formel: Benzolring mit CH=C·CH₃ und O—C(OH)·C₂H₅]

6. ***2-Oxy-1[3]-oxo-1-[1[4]-metho-penten-(1[1])-yl]-benzol, Isopropyl-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-δ-methyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-amylen*** $C_{12}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$.

Die Struktur eines Isopropyl-[2-oxy-styryl]-ketons $C_{12}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$ ist vielleicht in Betracht zu ziehen für die in Syst. No. 2385 als 2-Isopropyl-benzopyranol (s. nebenstehende Formel) behandelte Pseudobase der 2-Isopropyl-benzopyroxoniumsalze.

[Formel: Benzolring mit CH=CH und O—C(OH)·CH(CH₃)₂]

7. ***4-Oxy-1[3]-oxo-1-[1[4]-metho-penten-(1[1])-yl]-benzol, Isopropyl-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-δ-methyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-amylen*** $C_{12}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$.

Isopropyl-[4-methoxy-styryl]-keton $C_{13}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Methyl-isopropyl-keton und Anisaldehyd in Gegenwart von verd. Natronlauge

(VORLÄNDER, KNÖTZSCH, *A.* **294**, 334). — F: 28°. Kp_{40}: 217—219°. — Gibt mit Natriummalonsäureester in absol.-äther. Lösung den — nicht rein isolierten — Ester $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ [der nach Verseifung und CO_2-Abspaltung β-[4-Methoxy-phenyl]-γ-isobutyryl-buttersäure (Syst. No. 1407) liefert], in absol.-alkoh. Lösung dagegen reichlich einen Ester, der nach Verseifung und CO_2-Abspaltung 4-Methoxy-zimtsäure liefert.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{16}O_2$.

1. ***4-Oxy-1³-oxo-1-[1⁴.1⁴-dimetho-penten-(1¹)-yl]-benzol, tert.-Butyl-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-δ.δ-dimethyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-amylen, [4-Oxy-benzal]-pinakolin*** $C_{13}H_{16}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$.

tert.-Butyl-[4-methoxy-styryl]-keton, Anisalpinakolin $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und Pinakolin in wäßr.-alkoh. Lösung, in Gegenwart von Natronlauge (VORLÄNDER, *A.* **341**, 34). — F: 34°. Im Vakuum destillierbar. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{14}H_{18}O_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 157—159°.

2. ***1³-Oxy-1⁵-oxo-1-[1⁴.1⁴-dimetho-penten-(1¹)-yl]-benzol, γ-Oxy-ε-oxo-δ.δ-dimethyl-α-phenyl-α-amylen, β-Oxy-α.α-dimethyl-β-styryl-propionaldehyd, Zimtisobutyraldol*** $C_{13}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Schütteln von Zimtaldehyd und Isobutyraldehyd mit gesättigter Pottaschelösung oder durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf das Gemisch der Aldehyde (MICHEL, SPITZAUER, *M.* **22**, 1120). — Zähes, obstartig riechendes Öl. Nicht unzersetzt im Vakuum destillierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Alkohol. — Liefert in wäßr.-alkoh. Lösung bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam γ.ε-Dioxy-δ.δ-dimethyl-α-phenyl-α-amylen. Addiert Brom. Wird durch alkoh. Kali in ein Lacton $\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ \quad\quad\quad OC \text{———————} O \end{array}$ (?) (Syst. No. 2463) umgelagert.

Oxim $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus einer alkoh. Lösung von β-Oxy-α.α-dimethyl-β-styryl-propionaldehyd und wäßr. Hydroxylaminlösung (M., SP., *M.* **22**, 1121). — Hellgelbes, dickes Öl.

3. ***1-[α-Oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2), [2-Oxo-cyclohexyl]-phenyl-carbinol*** $C_{13}H_{16}O_2 = H_2C{<}\begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix}{>}CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus (überschüssigem) Cyclohexanon und Benzaldehyd in äußerst verd., wäßr.-alkal. Lösung (WALLACH, *C.* **1908** I, 638). — Farblos. F: 101—102°. Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{18}O_2$.

1. ***2-Oxy-1³-oxo-1-[1²-ätho-hexen-(1¹)-yl]-benzol, γ-Oxo-β-äthyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-hexylen, α-[2-Oxy-benzal]-dipropylketon, α-Salicylal-dipropylketon*** $C_{14}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Die Struktur eines α-[2-Oxy-benzal]-dipropylketons $C_{14}H_{18}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ ist vielleicht in Betracht zu ziehen für die in Syst. No. 2385 als 3-Äthyl-2-propyl-benzopyranol (s. nebenstehende Formel) behandelte Pseudobase der 3-Äthyl-2-propyl-benzopyroxoniumsalze.

$C_6H_4{<}\begin{smallmatrix} CH = C \cdot C_2H_5 \\ O \text{—} C(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$

2. ***1-Methyl-3-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanon-(4), [6-Oxo-3-methyl-cyclohexyl]-phenyl-carbinol*** $C_{14}H_{18}O_2 = H_2C{<}\begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \text{———} CO \end{smallmatrix}{>}CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus (überschüssigem) 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Benzaldehyd in äußerst verd., wäßr.-alkal. Lösung (WALLACH, *C.* **1908** I, 638). — Farblos. F: 127°. — Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum.

3. ***1-Methyl-4-[4-oxy-benzyl]-cyclohexanon-(3)*** $C_{14}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot HC{<}\begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix}{>}CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

1-Methyl-4-anisyl-cyclohexanon-(3) $C_{15}H_{20}O_2 = O:C_6H_8(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Reduktion von 1-Methyl-4-anisal-cyclohexanon-(3) mit 2%igem Natriumamalgam in Alkohol (HALLER, MARCH, *Bl.* [3] **33**, 973). — Krystalle (aus Petroläther). F: 52—53°. $[\alpha]_D$: + 20° 53′ (in absol. Alkohol; 0,1596 g in 10 ccm Lösung).

4. ***1-Methyl-2 oder 4-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanon-(3)*** $C_{14}H_{18}O_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH_2\text{———}CO}>CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ oder $CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CO}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus (überschüssigem) inakt. 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Benzaldehyd in äußerst verd. wäßr.-alkal. Lösung (WALLACH, *C.* **1908** I, 638). — Farblos. F: 106—107°. — Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum.

7. **Cholestenonol** $C_{27}H_{44}O_2$ s. bei Cholesterin, Syst. No. 4729c.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_6O_2$.

1. ***1³-Oxy-1¹-oxo-1-propargyl-benzol, α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-α-propin, β-Oxy-α-benzoyl-acetylen*** $C_9H_6O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C\vdots C\cdot OH$.

α-Phenoxy-γ-oxo-γ-phenyl-α-propin, β-Phenoxy-α-benzoyl-acetylen $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C\vdots C\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Man löst 8 g Natrium in einer Lösung von 20 g α.β.β-Tribrom-α-phenoxy-äthylen (Bd. VI, S. 150) in 60 ccm Äther und trägt 10 g Benzoylchlorid unter Kühlung ein (SLIMMER, *B.* **36**, 293). — F: 69°. Kp_{20}: 178—179°.

2. ***1-Oxy-3-oxo-inden***[1], ***Oxyindon*** $C_9H_6O_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)}>CH$ ist desmotrop mit 1.3-Dioxo-hydrinden $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CH_2$, Bd. VII, S. 694.

1-Bromoxy-3-oxo-inden[1], **Bromoxy-indon** $C_9H_5O_2Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OBr)}>CH$ oder **2-Brom-1.3-dioxo-hydrinden** $C_9H_5O_2Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CHBr$ s. Bd. VII, S. 697.

2-Chlor-1-äthoxy-3-oxo-inden[1], **Chlor-äthoxy-indon** $C_{11}H_9O_2Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(O\cdot C_2H_5)}>CCl$. *B.* Aus 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) und Natriumäthylatlösung, neben — nicht näher untersuchtem — Chlor-diäthoxy-hydrindon (?) (GLAWE, *B.* **35**, 2939). — Gelbe Nadeln (aus wenig Alkohol). F: 69—70°. Sehr leicht löslich. — Liefert mit Malonester und Natriumäthylat Chlorindonylmalonsäure-diäthylester.

2-Chlor-1-[3-oxy-phenoxy]-3-oxo-inden[1], **Resorcin-mono-chlorindonyläther** $C_{15}H_9O_3Cl = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(O\cdot C_6H_4\cdot OH)}>CCl$. *B.* Aus 1.2-Dichlor-inden-(1)-on-(3), Resorcin und Natriumäthylat in der Kälte (LIEBERMANN, *B.* **32**, 922). — Nädelchen (aus Benzol und Alkohol). F: 163—164°.

Acetat $C_{17}H_{11}O_4Cl = C_9H_4OCl\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbe Nadeln. F: 97—98° (L., *B.* **32**, 922).

2-Chlor-1-bromoxy-3-oxo-inden[1], **Chlor-bromoxy-indon** $C_9H_4O_2ClBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OBr)}>CCl$ oder **2-Chlor-2-brom-1.3-dioxo-hydrinden** $C_9H_4O_2ClBr = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CClBr$ s. Bd. VII, S. 697.

2.4.5.6.7-Pentachlor-1-oxy-3-oxo-inden[1], **Pentachlor-oxy-indon** $C_9HO_2Cl_5 = C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)}>CCl$ ist desmotrop mit 2.4.5.6.7-Pentachlor-1.3-dioxo-hydrinden $C_6Cl_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CHCl$, Bd. VII, S. 696.

2.4.5.6.7-Pentachlor-1-acetoxy-3-oxo-inden[1], **Pentachlor-acetoxy-indon** $C_{11}H_3O_3Cl_5 = C_9OCl_5\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.4.5.6.7-Pentachlor-1.3-dioxo-hydrinden mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, GÜNTHER, *A.* **272**, 262). — Goldglänzende Nadeln oder Blättchen (aus Benzin). F: 178—179°.

2-Brom-1-[3-oxy-phenoxy]-3-oxo-inden[1], **Resorcin-mono-bromindonyläther** $C_{15}H_9O_3Br = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(O\cdot C_6H_4\cdot OH)}>CBr$. *B.* Aus 1.2-Dibrom-inden-(1)-on-(3) und Resorcin

[1]) Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515.

in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (LANSER, WIEDERMANN, *B.* **33**, 2421). — Gelbe Nädelchen. F: 171°. Alkal. Lösung blau.

Acetat $C_{17}H_{11}O_4Br = C_9H_4OBr \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-1-[3-oxy-phenoxy]-3-oxo-inden mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (L., W., *B.* **33**, 2422). — Gelbe Kryställchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 105°.

2-Brom-1-bromoxy-3-oxo-inden[1]**, Brom-bromoxy-indon** $C_9H_4O_2Br_2 = C_6H_4<^{CO-}_{C(OBr)}\!\!>CBr$ oder **2.2-Dibrom-1.3-dioxo-hydrinden** $C_9H_4O_2Br_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CBr_2$ s. Bd. VII, S. 698.

2-Jod-1-jodoxy-3-oxo-inden[1]**, Jod-jodoxy-indon** $C_9H_4O_2I_2 = C_6H_4<^{CO-}_{C(OI)}\!\!>CI$ oder **2.2-Dijod-1.3-dioxo-hydrinden** $C_9H_4O_2I_2 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>CI_2$ s. Bd. VII, S. 698.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{10}O_2$.

1. ***1-Oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2), 1-Methyl-1.2-naphthochinol*** $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_4<^{C(CH_3)(OH)-CO}_{CH=\!=\!=\!=CH}$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 2 g Chromsäureanhydrid in 72 ccm Eisessig in die kalte Lösung von 2 g 1-Methyl-naphthol-(2) in 75 ccm Eisessig (BARGELLINI, SILVESTRI, *R. A. L.* [5] **16** II, 258; *G.* **37** II, 413). Durch 10-stdg. Erwärmen von 1-Methyl-1.2-naphthochinitrol (Bd. VI, S. 665) mit Eisessig + Äther im Wasserbade (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 445). — Schillernde Blättchen (aus Wasser). F: 89° (F., H.), 88—89° (B., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform, leicht in heißem Wasser und heißem Benzin (F., H.), leicht in CS_2 (B., S.). In wäßr. Alkalien nur langsam löslich (F., H.). — Bei der Reduktion entsteht 1-Methyl-naphthol-(2) (F., H.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure blaugrün (F., H.).

Acetat $C_{13}H_{12}O_3 = O:C_{10}H_6(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-1.2-naphthochinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 446). Durch Kochen der Lösung von 1-Chlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) in Eisessig mit Silberacetat (F., HEMPELMANN, *B.* **41**, 2618). — Prismen (aus Benzin). F: 130° (F., HÜ.).

1-Methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4<^{C(CH_3)(NO_2) \cdot CO}_{CH=\!=\!=\!=CH}$ [NO_2 ist $-O \cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 665.

1-Methyl-1.2-naphthochinol-oxim $C_{11}H_{11}O_2N = HO \cdot N:C_{10}H_6(CH_3) \cdot OH$. *B.* Neben 1-Methyl-naphthol-(2) und anderen Produkten bei der Einw. einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge K_2CO_3 auf eine Lösung von 1-Methyl-1.2-naphthochinol in wenig Alkohol (BARGELLINI, SILVESTRI, *R. A. L.* [5] **16** II, 259; *G.* **37** II, 414). — F: etwa 140° (Zers.). Leicht löslich in CS_2, Chloroform, Benzol, Alkohol, schwer in Petroläther. Zersetzt sich beim Lösen in Eisessig. — Liefert mit Zink und Essigsäure in der Wärme 2-Amino-1-methyl-naphthalin bezw. dessen Acetylderivat.

3-Chlor-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2), 3-Chlor-1-methyl-1.2-naphthochinol $C_{11}H_9O_2Cl = C_6H_4<^{C(CH_3)(OH) \cdot CO}_{CH=\!=\!=\!=CCl}$. *B.* Man erhitzt 3-Chlor-1-methyl-1.2-naphthochinitrol in Benzin-Lösung, bis keine Stickoxyde mehr entweichen (FRIES, HEMPELMANN, *B.* **41**, 2625). — Säulenartige, schwach gelblichgrün gefärbte Prismen. F: 70°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in kaltem Benzin, ziemlich leicht in heißem Benzin. Wird von Alkali langsam aufgenommen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählich in Braun übergeht. — Gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in äther. Lösung 3-Chlor-1-methyl-naphthol-(2).

Acetat $C_{13}H_{11}O_3Cl = O:C_{10}H_5Cl(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 1.3-Dichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) mit Silberacetat (F., HE., *B.* **41**, 2621). Aus 3-Chlor-1-methyl-1.2-naphthochinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (F., HE., *B.* **41**, 2626). — Krystalle (aus Benzin). F: 133°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bald in Braun übergeht.

3-Chlor-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_8O_3NCl = C_6H_4<^{C(CH_3)(NO_2) \cdot CO}_{CH=\!=\!=\!=CCl}$ [NO_2 ist $-O \cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 665.

---

[1]) Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515.

3.4-Dichlor-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2), 3.4-Dichlor-1-methyl-1.2-naphthochinol $C_{11}H_8O_2Cl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot CO\\ CCl=\!=\!=\!=CCl\end{matrix}$. *B.* Man erwärmt 3.4-Dichlor-1-methyl-1.2-naphthochinitrol in Eisessiglösung im Wasserbad, bis keine Stickoxyde mehr entweichen (F., HE., *B.* **41**, 2626). — Schwach gelblichgrüne Prismen (aus Benzin). F: 114°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Äther, löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, schwer löslich in Benzin. Sehr langsam löslich in wäßr. Natronlauge. In konz. Schwefelsäure löslich mit grünlichgelber Farbe, die beim Stehen in Braun übergeht.

Methyläther $C_{12}H_{10}O_2Cl_2 = O\!:\!C_{10}H_4Cl_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat auf 1.3.4-Trichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) in methylalkoholischer Lösung (F., HE., *B.* **41**, 2623). — Krystalle (aus Petroläther). F: 90°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol, löslich in Benzin, schwer löslich in kaltem Petroläther. Beständig gegen wäßr. Alkali. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählich in Braun übergeht.

Acetat $C_{13}H_{10}O_3Cl_2 = O\!:\!C_{10}H_4Cl_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von 1.3.4-Trichlor-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) in Eisessig mit Silberacetat oder direkt durch Acetylierung des 3.4-Dichlor-1-methyl-1.2-naphthochinols (F., HE., *B.* **41**, 2623, 2626). — Prismen (aus Benzin). F: 149°.

3.4-Dichlor-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_7O_3NCl_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)(NO_2)\cdot CO\\ CCl=\!=\!=\!=CCl\end{matrix}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 666.

6-Brom-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2), 6-Brom-1-methyl-1.2-naphthochinol $C_{11}H_9O_2Br = C_6H_3Br<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot CO\\ CH=\!=\!=\!=CH\end{matrix}$. *B.* Durch Erwärmen von 6-Brom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol mit Eisessig + Äther im Wasserbade (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 447). — Gelbliche Täfelchen (aus Benzin). F: 84°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, schwer in kaltem Benzin. Schwer löslich in wäßr. Alkali. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner, später schmutzigbrauner Farbe. — Wird von Zink und Salzsäure in Äther zu 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2) reduziert.

Acetat $C_{13}H_{11}O_3Br = O\!:\!C_{10}H_5Br(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-1-methyl-1.2-naphthochinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 448). — Prismen (aus Benzin). F: 101°.

6-Brom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_8O_3NBr = C_6H_3Br<\begin{matrix}C(CH_3)(NO_2)\cdot CO\\ CH=\!=\!=\!=CH\end{matrix}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 666.

3.6-Dibrom-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2), 3.6-Dibrom-1-methyl-1.2-naphthochinol $C_{11}H_8O_2Br_2 = C_6H_3Br<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot CO\\ CH=\!=\!=\!=CBr\end{matrix}$. *B.* Durch 6-stdg. Erwärmen von 3.6-Dibrom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol mit Eisessig im siedenden Wasserbade (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 452). — Gelbliche Nadeln (aus Benzin). F: 101°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, schwerer in Eisessig, Alkohol, schwer in Benzin. Löslich in warmen Alkalien. Die blaugrüne Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich rasch braun. — Bei der Reduktion bildet sich 3.6-Dibrom-1-methyl-naphthol-(2).

Acetat $C_{13}H_{10}O_3Br_2 = O\!:\!C_{10}H_4Br_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dibrom-1-methyl-1.2-naphthochinol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (F., HÜ., *B.* **39**, 453). — Prismen (aus Benzin). F: 152°.

3.6-Dibrom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_7O_3NBr_2 = C_6H_3Br<\begin{matrix}C(CH_3)(NO_2)\cdot CO\\ CH=\!=\!=\!=CBr\end{matrix}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 667.

6-Brom-3-nitro-1-oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2), 6-Brom-3-nitro-1-methyl-1.2-naphthochinol $C_{11}H_8O_4NBr = C_6H_3Br<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot CO\\ CH=\!=\!=\!=C\cdot NO_2\end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von 6-Brom-1-methyl-naphthol-(2) oder von 6-Brom-1-methyl-1.2-naphthochinitrol mit 10 Tln. Salpetersäure (D: 1,3) bis die Entwicklung von Stickoxyden nachgelassen hat (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 448). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol-Benzin). F: 155° (F., HÜ.). Sehr leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Äther, Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in Benzin, fast unlöslich in Wasser (F., HÜ.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (F., HÜ.). — Wird von schwefliger Säure zu 6-Brom-3-nitro-1-methyl-

naphthol-(2), von Zink + Salzsäure (F., Hü.) oder von $SnCl_2$ in Eisessig (F., HEMPELMANN, *B.* **42**, 3383) zu 6-Brom-3-amino-1-methyl-naphthol-(2) reduziert.

Acetat $C_{13}H_{10}O_5NBr = O:C_{10}H_4Br(NO_2)(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-1-methyl-1.2-naphthochinitrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FRIES, HÜBNER, *B.* **39**, 449). — Mattgelbe Nädelchen (aus Benzol-Benzin). F: 177°.

2. ***3-Oxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2)*** $C_{11}H_{10}O_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot CO\\ CH{=\!=}C\cdot OH\end{matrix}$.

4-Chlor-6-brom-3-oxy-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_7O_4NClBr$ = $C_6H_3Br<\begin{matrix}C(CH_3)(NO_2)\cdot CO\\ CCl{=\!=}C\cdot OH\end{matrix}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 988.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2$.

1. ***1-Phenyl-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5), Phenyldihydroresorcin, Phenylhydroresorcin*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH_2{-}CO\\ CH_2\cdot C(OH)\end{matrix}>CH$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5) $C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH_2\cdot CO\\ CH_2\cdot CO\end{matrix}>CH_2$, Bd. VII, S. 706.

Äthyläther $C_{14}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH_2{-}CO\\ CH_2\cdot C(O\cdot C_2H_5)\end{matrix}>CH$. *B.* Durch 6—8-stdg. Kochen von 20 g Phenyldihydroresorcin mit 80 ccm absol. Alkohol und 10 ccm konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 304). — F: 43°. Kp_{15}: 214° (erhebliche Zers.). — Wird durch Kochen mit konz. Sodalösung verseift. Reagiert nicht mit $FeCl_3$.

Benzyläther $C_{19}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH_2{-}CO\\ CH_2\cdot C(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CH$. *B.* Bei 3—4-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung des Natriumsalzes des Phenyldihydroresorcins mit Benzylchlorid (V., E., *A.* **294**, 304). — Blättchen (aus Alkohol), Tafeln (aus Äther). F: 129—130°.

Acetat $C_{14}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot HC<\begin{matrix}CH_2{-}CO\\ CH_2\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)\end{matrix}>CH$. *B.* Beim Kochen von Phenyldihydroresorcin mit Essigsäureanhydrid (DIECKMANN, STEIN, *B.* **37**, 3382). — Flüssig. Siedet unter 14 mm Druck nicht ganz unzersetzt bei 200°. — Wird beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat oder von Tripropylamin oder Pyridin in 4-Phenyl-1-äthylon-cyclohexandion-(2.6) (Bd. VII, S. 869) übergeführt.

2. ***1-Oxy-2-oxo-1.4-dimethyl-naphthalin-dihydrid-(1.2), 1.4-Dimethyl-1.2-naphthochinol*** $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)(OH){-}CO\\ C(CH_3){=\!=}CH\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. BARGELLINI, *R.A.L.* [5] **16** II, 209; *G.* **37** II, 404. — *B.* Bei allmählichem Eintragen einer Lösung von 11 g CrO_3 in 150 ccm 95%iger Essigsäure in die Lösung von 4 g 1.4-Dimethyl-naphthol-(2) in 150 ccm 95%iger Essigsäure; man verjagt nach 36 Stdn. die Essigsäure im Vakuum, verdünnt den Rückstand mit Wasser und schüttelt mit Äther aus (CANNIZZARO, CARNELUTTI, *G.* **12**, 409; CANN., ANDREOCCI, *G.* **26** I, 22). Beim Erhitzen von 1.4-Dimethyl-1.2-naphthochinitrol (Bd. VI, S. 669) mit einer Mischung von 5 Tln. Äther und 5 Tln. Essigsäure auf 60° bis 70° (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **16** II, 211; *G.* **37** II, 406). — Tafeln und Prismen (aus Essigester). Triklin pinakoidal (BRUGNATELLI, *G.* **26** I, 22; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 422). F: 104—105° (CANN., CARN.). Destilliert unzersetzt (CANN., AN.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, etwas löslich in siedendem Wasser (CANN., AN.). Löst sich nicht in Alkali; bei längerer Einw. von Alkali erfolgt Schwärzung (CANN., AN.). — Wird durch Erwärmen in alkoh. Lösung mit salzsaurem $SnCl_2$ in 1.4-Dimethyl-naphthol-(2) zurückverwandelt (CANN., AN.). Verbindet sich mit NH_2OH zum entsprechenden Oxim (s. u.) (CANN., AN.). Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung entsteht 2-Benzolazo-1.4-dimethyl-naphthalin (Syst. No. 2102) (BA.; vgl. CANN., AN.). Analog erhält man mit Semicarbazid 1.4-Dimethyl-naphthalin-azocarbonsäure-(2)-amid (Syst. No. 2102) (BA.).

1.4-Dimethyl-1.2-naphthochinitrol $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)(NO_2)\cdot CO\\ C(CH_3){=\!=}CH\end{matrix}$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 669.

1.4-Dimethyl-1.2-naphthochinol-oxim $C_{12}H_{13}O_2N = HO\cdot C_{10}H_5(CH_3)_2{:}N\cdot OH$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-1.2-naphthochinol in wäßr. Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und K_2CO_3 (CANNIZZARO, ANDREOCCI, *G.* **26** I, 27). — Prismen (aus Äther). Schmilzt rasch erhitzt

bei 175° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Äther. — Beim Erwärmen mit 90%iger Essigsäure entsteht 2-Nitroso-1.4-dimethyl-naphthalin.

Acetat $C_{14}H_{15}O_3N = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_5(CH_3)_2{:}N\cdot OH$ oder $HO\cdot C_{10}H_5(CH_3)_2{:}N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei gelindem Erwärmen des 1.4-Dimethyl-naphthochinol-oxims mit Essigsäureanhydrid (C., A., *G.* **26** I, 28). — F: 116—117°.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{14}O_2$.

1. ***1-Methyl-3-[2-oxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{13}H_{14}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot HC{<}{CH_2 — CO \atop CH_2\cdot C(CH_3)}{>}CH$.

Methyläther $C_{14}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_6(CH_3){:}O$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen des 1-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylesters (Syst. No. 1474) mit der 10-fachen Menge 10%iger Kalilauge (KNOEVENAGEL, *A.* **303**, 252). — Würfelähnliche Krystalle (aus Ligroin). F: 51°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

Oxim des Methyläthers $C_{14}H_{17}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_6(CH_3){:}N\cdot OH$. *B.* Aus einer alkoh. Lösung des 1-Methyl-3-[2-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-ons-(5) mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda (K., *A.* **303**, 253). — Weiße Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 133°.

2. ***1-Methyl-3-[4-oxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5)*** $C_{13}H_{14}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot HC{<}{CH_2 — CO \atop CH_2\cdot C(CH_3)}{>}CH$.

Methyläther $C_{14}H_{16}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_6(CH_3){:}O$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von Anisylidenbisacetessigester $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5]_2$ (Syst. No. 1474) mit Kalilauge (K., *A.* **303**, 249). — Krystalle (aus Ligroin). F: 65°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und heißem Ligroin.

Oxim des Methyläthers $C_{14}H_{17}O_2N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C_6H_6(CH_3){:}N\cdot OH$. *B.* Aus 1-Methyl-3-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(6)-on-(5) mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr.-alkoh. Lösung (K., *A.* **303**, 249). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108°.

5. 1-Methyl-4-[4-oxy-benzal]-cyclohexanon-(3) $C_{14}H_{16}O_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C{<}{CO\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}{>}CH\cdot CH_3$.

1-Methyl-4-anisal-cyclohexanon-(3) $C_{15}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C_6H_7(CH_3){:}O$. *B.* Durch 48-stdg. Einw. von 2 Mol.-Gew. Anisaldehyd auf 1 Mol.-Gew. der Natriumverbindung des linksdrehenden 1-Methyl-cyclohexanols-(3) (Bd. VI, S. 12) in Toluol in der Kälte, neben Anisalkohol (HALLER, MARCH, *Bl.* [3] **33**, 972). Aus 1 Mol.-Gew. rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (Bd. VII, S. 15) und 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd in Gegenwart von Natriummethylat (H., *C. r.* **136**, 1225). — Hellgelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 97° (H.). $[\alpha]_D$: —225° (0,1053 g gelöst in 20 ccm Alkohol) (H.). Unlöslich in Äther und Petroläther (H.). — Geht bei der Einw. von 2%igem Natriumamalgam in Alkohol in 1-Methyl-4-anisyl-cyclohexanon-(3) über (H., M.).

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{22}O_2$.

1. ***1-Methyl-4-methoäthyl-2-[4-oxy-benzal]-cyclohexanon-(3), 2-[4-Oxy-benzal]-p-menthanon-(3), 2-[4-Oxy-benzal]-menthon*** $C_{17}H_{22}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot HC{<}{CO\cdot C({:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH) \atop CH_2 — CH_2}{>}CH\cdot CH_3$.

2-[4-Methoxy-benzal]-p-menthanon-(3), 2-Anisal-menthon $C_{18}H_{24}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C_6H_6(CH_3)[CH(CH_3)_2]{:}O$. *B.* Neben anderen Produkten aus dem durch Einw. von Natriumamid auf Menthon in Äther erhaltenen Menthonnatrium und Anisaldehyd in Äther (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 138). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 115—116°. $[\alpha]_D$: —278,26° (0,34 g gelöst in 10 ccm Chloroform). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Bildet kein Oxim. Liefert mit Hydroxylamin 2-[α-Hydroxylamino-anisyl]-menthon (Syst. No. 1938).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[2-oxy-benzyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[2-Oxy-benzyl]-campher*** $C_{17}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. Sterisch dem d-Campher entsprechende Form.

$$\begin{array}{l} H_2C — C(CH_3) — CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C — CH — CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH \end{array}$$

3-[2-Methoxy-benzyl]-d-campher $C_{18}H_{24}O_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 3-[2-Methoxy-benzal]-campher in Alkohol mit Natriumamalgam und etwas Schwefelsäure (HALLER, *C. r.* **113**, 26). — Blättchen (aus Alkohol); wahrscheinlich rhombisch (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 548). F: 49° (H.).

3-[2-Äthoxy-benzyl]-d-campher $C_{19}H_{26}O_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion des 3-[2-Äthoxy-benzal]-camphers mit Alkohol und Natriumamalgam (HALLER, *C. r.* **113**, 26; HALLER, MULLER, *C. r.* **129**, 1005). — Prismen. Rhombisch (bisphenoidisch) (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 548; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 655). F: 65° (H.). Molekularvolumen in Toluol: H., MULLER, *C. r.* **130**, 222. Brechung und Dispersion in Toluol: H., MU., *C. r.* **129**, 1006. $[\alpha]_D^{20}$: + 102,69° (in Toluol, p = 6,5882) (H., MU., *C. r.* **129**, 1006).

3. ***1.7.7-Trimethyl-3-[3-oxy-benzyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[3-Oxy-benzyl]-campher*** $C_{17}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. Sterisch dem d-Campher entsprechende Form.

$$\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-CO\\ |\quad C(CH_3)_2 \quad |\\ H_2C-CH——CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$$

3-[3-Methoxy-benzyl]-d-campher $C_{18}H_{24}O_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 3-[3-Methoxy-benzal]-campher mit Natriumamalgam in Alkohol (HALLER, *C. r.* **128**, 1272). — Öl. Kp_{10}: 205—206° (H.). Molekularvolumen in Toluol: H., MULLER, *C. r.* **130**, 222. Brechung und Dispersion in Toluol: H., M., *C. r.* **129**, 1006. $[\alpha]_D^{20}$: + 127,36° (in Toluol, p = 6,2071) (H., M., *C. r.* **129**, 1006).

4. ***1.7.7-Trimethyl-3-[4-oxy-benzyl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[4-Oxy-benzyl]-campher*** $C_{17}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel. Sterisch dem d-Campher entsprechende Form.

$$\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)-CO\\ |\quad C(CH_3)_2 \quad |\\ H_2C-CH——CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH\end{matrix}$$

3-[4-Methoxy-benzyl]-d-campher, 3-Anisyl-d-campher $C_{18}H_{24}O_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CO\\CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus 3-Anisal-campher in Alkohol mit Natriumamalgam und etwas verd. Schwefelsäure (HALLER, *C. r.* **128**, 1272). — Prismen. Rhombisch bisphenoidisch (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 548; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 655). F: 71° (H.). Molekularvolumen in Toluol: H., MULLER, *C. r.* **130**, 222. Brechung und Dispersion in Toluol: H., MU., *C. r.* **129**, 1006. $[\alpha]_D^{20}$: + 95,43° (in Toluol, p = 7,7745) (H., MU., *C. r.* **129**, 1006).

7. **Cannabinol** $C_{21}H_{30}O_2$ s. Syst. No. 4865.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_2$.

1. ***2-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-naphthalin, 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)*** $C_{11}H_8O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Chloroform in eine warme Lösung von β-Naphthol in Natronlauge (ROUSSEAU, *C. r.* **94**, 133; *A. ch.* [5] **28**, 148; KAUFFMANN, *B.* **15**, 805). Durch Einw. von Natriummonochromat auf β-Naphthol, Formaldehyd und p-Toluidin in schwach saurer Lösung und Zersetzung des entstandenen 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-p-tolylimids $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (Syst. No. 1685) durch Kochen mit Säure (WALTER, D. R. P. 118567; *C.* **1901** I, 652). Durch Einw. von Formaldehyd auf β-Naphthol in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminsulfonsäure und Spaltung des entstandenen Reaktionsproduktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Durch Einleiten von HCl in eine mit $ZnCl_2$ versetzte Lösung von β-Naphthol und HCN in Äther und Erwärmen des sich ausscheidenden salzsauren 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-imids mit Wasser (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 285). Durch Einw. von Isatinchlorid oder α-Isatinanilid auf β-Naphthol und Erwärmen des entstandenen Naphthalin-indol-indigo der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3228) mit 10%iger Natronlauge (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **29**, 381, 382; FR., *B.* **41**, 1038; KALLE & Co., D. R. P. 209910; *C.* **1909** I, 1916).

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>C=C_{10}H_6{=}O$$

Darst. Eine Lösung von 400 g β-Naphthol, 800 g NaOH, 1650 g Wasser und 1200 g Alkohol wird auf 65—70° erwärmt und tropfenweise mit 395 g Chloroform versetzt; nachdem nach ca. 1 Stde. die anfängliche Blaufärbung verschwunden ist, destilliert man den Alkohol ab, säuert stark mit Salzsäure an und destilliert den ausgeschiedenen 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) im Vakuum (FOSSE, *Bl.* [3] **25**, 373). — Man leitet Chlorwasserstoff in eine mit 15 g $ZnCl_2$ und 10 ccm wasserfreier Blausäure versetzte Lösung von 15 g β-Naphthol in 30 g absol. Äther und zersetzt das ausgeschiedene salzsaure 2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-imid durch Aufkochen mit Wasser; der ausgeschiedene Aldehyd wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 285). - Man läßt die vermischten Lösungen von 5,7 kg β-Naphthol, 1,6 kg Natriumhydroxyd und 4,3 kg wasserfreiem Natriummonochromat in 100 Liter Wasser und von 4 kg 33%igem Formaldehyd in 100 Liter Wasser in eine Lösung von 4,3 kg p-Toluidin in 9 kg Salzsäure und 1000 Liter Wasser einlaufen, rührt 24 Stdn. um, wobei man eventuell durch Zusatz von Essigsäure die Flüssigkeit schwach sauer erhält, säuert stark an und destilliert mit Dampf, wobei 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) übergeht (WALTER, D. R. P. 118567; *C.* **1901** I, 652).

Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Essigsäure). F: 81° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 312; GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 285), 81—82° (BETTI, MUNDICI, *R. A. L.* [5] **13** II, 545; *G.* **35** II, 42), 82° (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER; KALLE). Kp_{27}: 192° (FOSSE, *Bl.* [3] **25**, 374). Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdämpfen (ROUSSEAU, *A. ch.* [5] **28**, 149). Fast unlöslich in Wasser (KAUFFMANN, *B.* **15**, 805), löslich in Alkohol, Äther und Petroläther (ROU., *A. ch.* [5] **28**, 149). Leicht löslich in wäßr. Alkalien (KAU.). — Spaltet, im Luftstrome über den Schmelzpunkt erhitzt, geringe Mengen Ameisensäure ab (VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **42**, 1603). Liefert bei der Einw. von Chlor in Chloroform unter Eiskühlung 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (MU., *G.* **39** II, 125). Liefert beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung Dinaphthopyryliumchlorid $C_{10}H_6\langle{}^{CH}_{O(Cl)}\rangle C_{10}H_6$ (Syst. No. 2394) (BETTI, MU., *R. A. L.* [5] **13** II, 547; *G.* **35** II, 46). Mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig entsteht 1.6-Dinitro-naphthol-(2) (MU.; vgl. FRANCIS, *B.* **39**, 3803), mit salpetriger Säure in Äther 1-Nitro-naphthol-(2) (MU.). Bei vorsichtigem Schmelzen mit Ätzkali bilden sich β-Naphthol, Dioxy-dinaphthyl (?) (Bd. VI, S. 1053) und 2-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(1) (KAU., *B.* **15**, 806; vgl. RABE, *B.* **22**, 396). 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) reduziert Silbernitrat in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung (KAU., *B.* **15**, 806), aber nicht FEHLINGsche Lösung (FO., *Bl.* [3] **25**, 374). Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam in Äther [2-Oxy-naphthyl-(1)]-carbinol (Bd. VI, S. 988) neben Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-methan (Bd. VI, S. 1053) (BETTI, MU., *G.* **36** II, 659). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in alkoh.-alkal. Lösung auf 120° 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) (ROU., *Bl.* [3] **17**, 312; vgl. HELBRONNER, *C. r.* **133**, 44). Auch durch Erhitzen des Natriumsalzes vom 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit Dimethylsulfat in wasserfreiem Toluol auf 115—120° erhält man 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) (MU.). 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) kondensiert sich in alkoh. Lösung mit Acetophenon in Gegenwart von Chlorwasserstoff zu Phenyl-naphthopyryliumchlorid $C_{19}H_{13}OCl$ (Syst. No. 2392) (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **364**, 42). Liefert in alkoh. Lösung mit Acetylaceton in Gegenwart von Piperidin 1-[β.β-Diacetyl-vinyl]-naphthol-(2) (Syst. No. 780) (KNOEVENAGEL, SCHRÖTER, *B.* **37**, 4489). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) in Äther entsteht 2-Acetoxy-naphthaldehyd-(1) (HELBRONNER, *Bl.* [3] **29**, 879). Bei mehrstündigem Kochen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man 2-Acetoxy-naphthaldehyd-(1)-diacetat $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (S. 146) (KAU., *B.* **16**, 683). Erhitzt man 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat $2^1/_2$ Stdn. im geschlossenen Rohr auf 180°, so wird Benzocumarin $C_{10}H_6\langle{}^{CH=CH}_{O——CO}$ (Syst. No. 2467) gebildet (KAU., *B.* **16**, 685). 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) wird von Acetylchlorid in Eisessiglösung in Anhydro-bis-[2-oxy-naphthaldehyd-(1)] (S. 145) übergeführt (BRADLEY, DAINS, *Am.* **14**, 298). Beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid entsteht Methylbenzocumarin $C_{10}H_6\langle{}^{CH:C\cdot CH_3}_{O—CO}$ (Syst. No. 2467) (BARTSCH, *B.* **36**, 1969). 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) kondensiert sich mit Malonsäure in Gegenwart von Essigsäure (BETTI, MU., *R. A. L.* [5] II, 546; *G.* **35** II, 45), oder in alkoh. Lösung in Gegenwart von Anilin (KN., SCHR., *B.* **37**, 4487) zu Benzocumarin-carbonsäure (Syst. No. 2619). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Cyanessigester in alkoh. Lösung in Gegenwart von Piperidin die Verbindung $C_{10}H_6\langle{}^{CH[CH(CN)(CO_2\cdot C_2H_5)]-CH\cdot CN}_{O————————CO}$ (Syst. No. 2622) (KN., SCHR., *B.* **37**, 4490). Kondensiert sich in alkoh. Lösung mit Acetessigester in Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin zu

Acetyl-benzocumarin $C_{10}H_6\langle{}^{CH:C\cdot CO\cdot CH_3}_{O-CO}$ (Syst. No. 2483) (BARTSCH, *B.* **36**, 1973; KN., SCHR., *B.* **37**, 4484). Analog entsteht auch die Verbindung $C_{10}H_6\langle{}^{CH:C\cdot CO\cdot CH_2CO_2\cdot C_2H_5}_{O-CO}$ mit Acetondicarbonsäureester (Syst. No. 2620) (KN., LANGENSIEPEN, *B.* **37**, 4495). Beim Erwärmen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit Anilin entsteht das Anil $HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1604) (G., v. Ho., *B.* **32**, 286; KN., SCHR., *B.* **37**, 4488). 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) reagiert mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) in Alkohol unter Bildung von Methenyl-bis-[methylphenylpyrazolon] $C_6H_5\cdot N\langle{}^{N:C\cdot CH_3}_{CO\cdot CH}$ $\overset{CH_3\cdot C:N}{CH:C\cdot CO}\rangle N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4139) und β-Naphthol; intermediär entsteht hierbei [2-Oxy-naphthyl-(1)-methylen]-bis-[methylphenyl-pyrazolon] $C_6H_5\cdot N\langle{}^{N:C\cdot CH_3}_{CO\cdot CH\cdot CH(C_{10}H_6\cdot OH)\cdot HC\cdot CO}$ $\overset{CH_3\cdot C:N}{}\rangle N\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 4172) (BETTI, MU., *G.* **36** I, 178). 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) kondensiert sich in alkoh. Lösung bei Gegenwart von H_2SO_4 mit Rhodaninsäure $\overset{H_2C-S}{OC-NH}\rangle CS$ zu C-[2-Oxy-naphthyl-(1)-methylen]-rhodaninsäure (Syst. No. 4300) (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 185; *G.* **36** II, 142).

2-Oxy-naphthaldehyd-(1) löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe (FOSSE, *Bl.* [3] **25**, 374). Die Lösungen des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) werden durch Eisenchlorid braun gefärbt (KAU., *B.* **15**, 806). Färbt nicht Rosanilindisulfitlösung (FO., *Bl.* [3] **25**, 374).

Verbindung mit Pikrinsäure $C_{11}H_8O_2+C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 120° (FO., *Bl.* [3] **25**, 374).

$NaC_{11}H_7O_2$. Gelbe Blättchen (KAUFFMANN, *B.* **15**, 806).

Anhydro-bis-[2-oxy-naphthaldehyd-(1)] $C_{22}H_{14}O_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) in Eisessig mit Acetylchlorid (BRADLEY, DAINS, *Am.* **14**, 298). — Krystalle (aus Benzin oder Essigsäure). F: 241°. Schwer löslich. Wird von kalter konz. Schwefelsäure in 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) zurückverwandelt.

2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine mit 7 ccm wasserfreier Blausäure und 5 g $AlCl_3$ versetzte Lösung von 5 g Methyl-β-naphthyl-äther in 15 g Benzol, zuletzt bei 45°, und Zersetzung des entstandenen salzsauren Imids durch Erhitzen mit Wasser (GATTERMANN, *A.* **357**, 366). Beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit Methyljodid in alkoh.-alkal. Lösung in geschlossenem Gefäß auf 120° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 312; vgl. HELBRONNER, *C. r.* **133**, 44). Man erhitzt unter Schütteln das Natriumsalz des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) (2 g) in 10 ccm wasserfreiem Toluol mit 1,5 ccm Dimethylsulfat 1/2 Stde. auf 115—120° (MUNDICI, *G.* **39** II, 126). Durch Kochen von [2-Methoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure mit Anilin entsteht 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-anil, welches bei der Zersetzung mit 25%iger Schwefelsäure 2-Methoxy-naphthaldehyd liefert (R., *Bl.* [3] **17**, 310). — Tafeln (aus Äther), Nadeln (aus Alkohol). F: 84° (R.), 83,5° (G.). Kp_{11}: 200—201° (R.). Sehr leicht löslich in Benzol und Essigsäure (M.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 2-Methoxy-naphthalin-carbonsäure-(1) (R.). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig x-Nitro-2-methoxy-naphthaldehyd-(1) (S. 146) und Methyl-[1-nitro-naphthyl-(2)]-äther (M.). Mit 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) entstehen 3-Methyl-1-phenyl-4-[2-methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-pyrazolon-(5) (Syst. No. 4172) und 4.4′-[2-Methoxy-naphthyl-(1)-methylen]-bis-[3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)] vom Schmelzpunkt 219—220° (Syst. No. 3635) (M.).

2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) $C_{13}H_{12}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf eine mit wasserfreier Blausäure und Aluminiumchlorid versetzte Lösung von Äthyl-β-naphthyl-äther in Benzol und Zersetzung des entstandenen salzsauren Imids durch Erhitzen mit Wasser (GATTERMANN, *A.* **357**, 367). Durch 5-stdg. Kochen einer Lösung von 12 g 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und 4 g Ätzkali in 75 ccm Alkohol mit 15 g Äthylbromid (BARTSCH, *B.* **36**, 1975). Bei der Einw. von Äthyljodid auf die Natriumverbindung des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) (HELBRONNER, *C. r.* **133**, 44; *Bl.* [3] **29**, 880). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 109° (B.), 110° (G.), 115° (H.). — Beim Kochen mit Acetylaceton und alkoh. Natriumäthylat entsteht [2-Äthoxy-naphthyl-(1)-methylen]-aceton $C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ (H., *Bl.* [3] **29**, 881). Beim Erhitzen mit Cyanessigester auf 120° entsteht [2-Äthoxy-naphthyl-(1)-methylen]-cyanessigester $C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:C(CN)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (H., *Bl.* [3] **29**, 880).

Trimethylenglykol-bis-[1-formyl-naphthyl-(2)-äther] $C_{25}H_{20}O_4 = CH_2(CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CHO)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf die mit wasserfreier Blausäure und Aluminiumchlorid versetzte Lösung von Trimethylenglykol-di-β-naphthyläther in Benzol und Zersetzung des entstandenen salzsauren Aldimids durch Erhitzen mit Wasser (GATTERMANN, *A.* **357**, 380). — Bräunliche Nadeln (aus Eisessig). F: 186—187°.

2-Acetoxy-naphthaldehyd-(1) $C_{13}H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Natriumverbindung des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) in Gegenwart von Äther (HELBRONNER, *Bl.* [3] **29**, 879). — Krystalle (aus Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

2-Acetoxy-naphthaldehyd-(1)-diacetat $C_{17}H_{16}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 1 Tl. 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) mit 1 Tl. Natriumacetat und 2 Tln. Essigsäureanhydrid (KAUFFMANN, *B.* **16**, 683). — Krystallpulver oder feine Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 124°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. — Liefert bei der Destillation etwas Benzocumarin $C_{13}H_8O_2$ (Syst. No. 2467). Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung.

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-imid $C_{11}H_9ON = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit $ZnCl_2$ versetzte Lösung von β-Naphthol und HCN in absol. Äther (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 285). — $C_{11}H_9ON + HCl$. Blättchen. Liefert beim Erwärmen mit Wasser 2-Oxy-naphthaldehyd-(1).

2-Oxy-naphthaldehyd-(1)-oxim $C_{11}H_9O_2N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf die Natriumverbindung des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) in alkoh. Lösung (FOSSE, *Bl.* [3] **25**, 374). — Nadeln. F: 157°. Löslich in Alkalien.

Bis-{[2-oxy-naphthyl-(1)]-methylen}-hydrazin, symm. Bis-[2-oxy-naphthyl-(1)]-azimethylen, Azin des 2-Oxy-naphthaldehyds-(1) $C_{22}H_{16}O_2N_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Goldgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol), die bei 290° noch nicht schmelzen; sehr wenig löslich (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 286).

Bis-{[2-methoxy-naphthyl-(1)]-methylen}-hydrazin, symm. Bis-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-azimethylen, Azin des 2-Methoxy-naphthaldehyds-(1) $C_{24}H_{20}O_2N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. Prismatische Krystalle von goldgelber Farbe und bläulichem Oberflächenschimmer (aus Nitrobenzol). F: 265° (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 310), 255—256° (GATTERMANN, *A.* **357**, 367).

Bis-{[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-methylen}-hydrazin, symm. Bis-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-azimethylen, Azin des 2-Äthoxy-naphthaldehyds-(1) $C_{26}H_{24}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. Goldgelbe Krystalle (aus Nitrobenzol und Alkohol). F: 184° (GATTERMANN, *A.* **357**, 367). Über das Auftreten zweier verschiedener fester Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* **40**, 1421.

x-Nitro-2-methoxy-naphthaldehyd-(1) $C_{12}H_9O_4N = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Bei tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure (D: 1,42) zu einer Lösung von 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) in Eisessig (MUNDICI, *G.* **39** II, 126). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. — Die alkoh. Lösung reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung in der Hitze.

2. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-naphthalin, 4-Oxy-naphthaldehyd-(1)*** $C_{11}H_8O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Formaldehyd auf α-Naphthol in Gegenwart von Hydroxylaminobenzolsulfonsäure und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Durch 2—2½-stdg. Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit wasserfreier Blausäure und $AlCl_3$ versetzte Lösung von α-Naphthol in Benzol bei 30—35° und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1767). Durch Einw. von Isatinchlorid auf α-Naphthol in Benzol entsteht neben Naphthalin-indol-indigo (Formel I) (Syst. No. 3228) das Naphthalin-indol-indolignon (Formel II) (Syst. No. 3228) (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **29**, 379), welches beim Kochen mit 20%iger Natronlauge 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) liefert (BEZ., FR., *M.* **30**, 285). — *Darst.* Man trägt das Sulfurierungsgemisch aus

I. $O:C_{10}H_6:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_4$ (Naphthalinring mit O in 2-Stellung) II. $O:C_{10}H_6:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}>C_6H_4$ (O in 4-Stellung)

15 kg Nitrobenzol und 45 kg rauchender Schwefelsäure in 250 Liter Wasser ein, versetzt mit 8 kg 38%igem Formaldehyd und läßt die Flüssigkeit in eine mit 25 kg Gußeisenspänen versetzte, gekühlte Lösung von 14 kg α-Naphthol in 13 kg 40%iger Natronlauge und 1000 Liter Wasser unter starkem Rühren einfließen; nach 4—5 Stdn. setzt man Natriumacetat zu, filtriert, verdünnt das Filtrat mit viel Wasser, erhitzt zum Sieden und versetzt es mit Salzsäure, worauf sich 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) krystallinisch abscheidet (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Man leitet 2½ Stdn. HCl in die mit 15 g $ZnCl_2$ versetzte Lösung von 15 g α-Naphthol und 10 ccm wasserfreier HCN in 30 g absol. Äther und zerlegt das ausgeschiedene salzsaure Aldimid durch Kochen mit Wasser (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 284). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 181° (GA., B.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (GA., BER.), löslich in Alkohol und Äther (GEIGY). Kryoskopisches

Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 50. — Bei Eintröpfeln von Brom in die Eisessiglösung des 4-Oxy-naphthaldehyds-(1) entsteht 3-Brom-4-oxy-naphthaldehyd-(1) (GA., *A.* **357**, 332). Bei der Einw. von Hydrazinsulfat auf 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) in verd. Alkohol entsteht N.N'-Bis-{oxy-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methyl}-hydrazin (s. u.) (GA., *A.* **357**, 331).

4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CHO$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) in alkoh. Lösung mit KOH und CH_3I (GATTERMANN, *A.* **357**, 365). Durch Kochen von [4-Methoxy-naphthyl-(1)]-glyoxylsäure mit Anilin entsteht 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1)-anil, welche bei der Zersetzung mit warmer 25%iger Schwefelsäure 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) liefert (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 307). — Weißes Pulver. F: 34°; Kp_{11}: 200—201° (R., *Bl.* [3] **17**, 307); Kp_{40}: 212° (G.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Methoxy-naphthalin-carbonsäure-(1) (R., *Bl.* [3] **17**, 308; G.). Bei 36-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 180° entsteht β-[4-Methoxy-naphthyl-(1)]-acrylsäure (R., *Bl.* [3] **17**, 814).

4-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) $C_{13}H_{12}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf die mit wasserfreier Blausäure und $AlCl_3$ versetzte Lösung von Äthyl-α-naphthyl-äther in Benzol und Zersetzung des entstandenen salzsauren Imids durch Erhitzen mit Wasser (GATTERMANN, *A.* **357**, 366). Durch Kochen von 4-Äthoxy-naphthyl-(1)-glyoxylsäure mit Anilin und Spaltung des gebildeten 4-Äthoxy-naphthaldehyd-(1)-anils mit siedender 25%iger Schwefelsäure (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 812). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 72° (R.), 75° (G.).

Trimethylenglykol-bis-[4-formyl-naphthyl-(1)-äther] $C_{25}H_{20}O_4 = CH_2(CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CHO)_2$. *B.* Durch Einw. von Chlorwasserstoff auf die mit wasserfreier HCN und $AlCl_3$ versetzte Lösung von Trimethylenglykol-di-α-naphthyläther in Benzol und Zersetzung des entstandenen salzsauren Imids durch Erhitzen mit Wasser (GATTERMANN, *A.* **357**, 379). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 159—160°.

4-Oxy-naphthaldehyd-(1)-imid $C_{11}H_9ON = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:NH$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Einleiten von HCl in eine mit $ZnCl_2$ versetzte Lösung von α-Naphthol und HCN in absol. Äther (GATTERMANN, v. HORLACHER, *B.* **32**, 284). — $C_{11}H_9ON + HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in kaltem Wasser. Spaltet sich beim Erwärmen der Lösung in 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) und Salmiak.

Trimethylenglykol-bis-[4-oximinomethyl-naphthyl-(1)-äther] $C_{25}H_{22}O_4N_2 = CH_2(CH_2 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:N \cdot OH)_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 192—193° (G., *A.* **357**, 380).

N.N'-Bis-{oxy-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methyl}-hydrazin $C_{22}H_{20}O_4N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) und Hydrazinsulfat in wäßr.-alkoh. Lösung (G., *A.* **357**, 331). — Dunkelroter Niederschlag. Zersetzt sich bei 220—236°. — Liefert beim Lösen in Alkohol Bis-{[4-oxy-naphthyl-(1)]-methylen}-hydrazin.

N.N'-Bis-{oxy-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-methyl}-hydrazin $C_{24}H_{24}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot NH \cdot CH(OH) \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) und Hydrazinsulfat (G., *A.* **357**, 365). — Dunkelrote Nädelchen, mit roter und blauer Fluorescenz. Zersetzt sich bei ca. 160—182°. — Liefert beim Erwärmen mit Alkohol Bis-{[4-methoxy-naphthyl-(1)]-methylen}-hydrazin.

Bis-{[4-oxy-naphthyl-(1)]-methylen}-hydrazin, symm. Bis-[4-oxy-naphthyl-(1)]-azimethylen, Azin des 4-Oxy-naphthaldehyds-(1) $C_{22}H_{16}O_2N_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Beim Lösen von N.N'-Bis-{oxy-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methyl}-hydrazin in Alkohol (G., *A.* **357**, 331). — Gelbe Nadeln. F: 236°.

Bis-{[4-methoxy-naphthyl-(1)]-methylen}-hydrazin, symm. Bis-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-azimethylen, Azin des 4-Methoxy-naphthaldehyds-(1) $C_{24}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 4-Methoxy-naphthaldehyd-(1) in Alkohol mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat (ROUSSET, *Bl.* [3] **17**, 304, 307). Beim Erwärmen von N.N'-Bis-{oxy-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-methyl}-hydrazin mit Alkohol (G., *A.* **357**, 366). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 185° (R.), 182° (G.).

Bis-{[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-methylen}-hydrazin, symm. Bis-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-azimethylen, Azin des 4-Äthoxy-naphthaldehyds-(1) $C_{26}H_{24}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. Gelbe Körner (aus Xylol), gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 204° (R., *Bl.* [3] **17**, 812), 209° (G., *A.* **357**, 366). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (R.).

3-Chlor-4-oxy-naphthaldehyd-(1) $C_{11}H_7O_2Cl = HO \cdot C_{10}H_5Cl \cdot CHO$. *B.* Aus dem Chlor-naphthalin-indol-indolignon der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3228) mit siedender 20%iger Natronlauge (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 285). — Farblose Nädelchen (aus Alkohol). F: 245° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, kaum in Wasser.

Cl

$O:C_{10}H_5:C<{CO \atop NH}>C_6H_4$

3-Brom-4-oxy-naphthaldehyd-(1) $C_{11}H_7O_2Br = HO \cdot C_{10}H_5Br \cdot CHO$. *B.* Man tropft eine Lösung von 4,6 g Brom in 25 g Eisessig zu einer Lösung von 5 g 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) in 25 g Eisessig unter Eiskühlung (GATTERMANN, *A.* **357**, 332). — Farblose Nadeln. F: 145°.

3. ***3-Oxy-4-oxo-1-methylen-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-methid-(4)*** bezw. ***3.4-Dioxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(3.4), 4-Methyl-naphthochinon-(1.2)*** $C_{11}H_8O_2 = C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}C(:CH_2)\cdot CH\\ CO\text{———}C\cdot OH\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}C(CH_3):CH\\ CO\text{——}CO\end{matrix}\right.$.

1¹-Nitro-3-oxy-4-oxo-1-methylen-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-nitromethid-(4) bezw. **1¹-Nitro-3.4-dioxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(3.4), 4-Nitromethyl-naphthochinon-(1.2)** $C_{11}H_7O_4N = C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}C(:CH\cdot NO_2)\cdot CH\\ CO\text{————}C\cdot OH\end{matrix}\right.$ bezw. $C_6H_4\!\left\langle\begin{matrix}C(CH_2\cdot NO_2):CH\\ CO\text{————}CO\end{matrix}\right.$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4), Nitromethan und Natronlauge in Alkohol (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1131). — Gelbe Nadeln (aus Aceton durch Eisessig). F: 153—156°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Essigester, Aceton, schwerer in Alkoholen, Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther, Wasser. Löslich in alkoholischen und wäßr. Alkalien mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Färbt sich am Licht oberflächlich rotbraun. — Liefert mit Diazomethan in Acetonlösung 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-[methylnitromethid]-(4) (S. 149).

4. ***1-Oxy-2¹-oxo-2-methyl-naphthalin, 1-Oxy-naphthaldehyd-(2)*** $C_{11}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CHO$. *B.* Beim Kochen des aus Isatinchlorid oder α-Isatinanilid und α-Naphthol gewonnenen Naphthalin-indol-indigos der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3228) mit 10%iger Natronlauge (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **29**, 383; **30**, 278; F., *B.* **41**, 1037; KALLE & Co., D. R. P. 209910; *C.* **1909** I, 1916). — Grünlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). Riecht angenehm zimtartig (B., F.; F.). F: 59° (B., F.; F.), 60° (K.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sonst leicht löslich (B., F.; F.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (B., F.; F.). Die wäßr. Lösung der Alkalisalze ist gelb (B., F.; F.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung (B., F.). Gibt mit $FeCl_3$ Grünfärbung (B., F.; F.).

[Formel: Naphthalinring mit O und $:C\!\left\langle\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\right\rangle\!C_6H_4$]

1-Methoxy-naphthaldehyd-(2) $C_{12}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CHO$. *B.* Beim Schütteln der alkal. Lösung von 1-Oxy-naphthaldehyd-(2) mit Dimethylsulfat in der Wärme (F., *B.* **41**, 1037; B., F., *M.* **30**, 280). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 47°. Leicht löslich.

1-Oxy-naphthaldehyd-(2)-oxim $C_{11}H_9O_2N = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Oxy-naphthaldehyd-(2) in Sodalösung mit salzsaurem Hydroxylamin (B., F., *M.* **30**, 279). — Schwach gefärbte Nädelchen (aus Benzol). F: 145°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2$.

1. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-äthyl-naphthalin, Methyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-Acetyl-naphthol-(1), 4-Aceto-naphthol-(1)*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$ (vgl. auch No. 6).

Methyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, Methyl-[4-acetyl-naphthyl-(1)]-äther $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl.: GATTERMANN, ERHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1208; FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1946. — *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-äther, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (G., E., M., *B.* **23**, 1208). — Sechsseitige Tafeln (aus Äther). F: 71—72°. Siedet unzersetzt oberhalb 350°.

Methyl-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton, Äthyl-[4-acetyl-naphthyl-(1)]-äther $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-äther, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (G., E., M., *B.* **23**, 1209). — Säulen. Monoklin prismatisch (KEITH, *Z. Kr.* **19**. 291; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 417). F: 78—79° (G., E., M.), 81—82° (K.). — Liefert beim Erwärmen mit Aluminiumchlorid 2-Acetyl-naphthol-(1)[1]) (HARTMANN, G., *B.* **25**, 3534).

[1]) Unter Umlagerung; vgl. die Untersuchung von WITT, BRAUN, *B.* **47**, 3221, 3233, welche nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen ist.

2. ***1^2-Oxy-1^1-oxo-1-äthyl-naphthalin, Oxymethyl-α-naphthyl-keton, α-Naphthoyl-carbinol*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

Bis-[α-naphthoyl-methyl]-seleniddichlorid $C_{24}H_{18}O_2Cl_2Se = (C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-keton und $SeCl_4$ in Äther (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 294). — Weiße, krümelige Masse. F: 116°.

Bis-[α-naphthoyl-methyl]-telluriddichlorid $C_{24}H_{18}O_2Cl_2Te = (C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_2)_2TeCl_2$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-keton und Tellurtetrachlorid in Äther (ROHRBAECH, *A.* **315**, 18). — Krystalle (aus Chloroform). F: 203—204°.

3. ***3-Oxy-4-oxo-1-äthyliden-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-methylmethid-(4)*** $C_{12}H_{10}O_2 = C_6H_4 \langle {C(:CH \cdot CH_3) \cdot CH \atop CO \text{———} C \cdot OH}$.

1^1-Nitro-3-methoxy-4-oxo-1-äthyliden-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-[methylnitromethid]-(4) $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_4 \langle {C[:C(NO_2) \cdot CH_3] \cdot CH \atop CO \text{———} C \cdot O \cdot CH_3}$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-nitromethid-(4) bezw. 4-Nitromethyl-naphthochinon-(1.2) (S. 148) in Acetonlösung durch Diazomethan (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1131). — Hellbraune Nadeln (aus wenig Aceton). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 160°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, Alkohol, weniger in Methylalkohol, Aceton, Benzol, Essigester, unlöslich in Petroläther, Äther und Wasser.

4. ***1-Oxy-2^1-oxo-2-äthyl-naphthalin, Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 2-Acetyl-naphthol-(1), 2-Aceto-naphthol-(1)*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl.: FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1946; G. ULLMANN, *B.* **30**, 1466. — *B.* Entsteht neben einer Naphtholsulfonsäure beim Behandeln einer eisessigsauren Lösung von α-Naphthol mit Schwefelsäure (WITT, *B.* **21**, 321). Bei 25 Minuten langem Erhitzen von 100 g α-Naphthol mit 150 Tln. $ZnCl_2$ und 150 Tln. Eisessig auf 145—150° (F.; vgl. W., *B.* **21**, 324). Beim Erwärmen des Äthyläthers des 4-Acetyl-naphthols-(1) mit $AlCl_3$[1]) (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3534). — Sechsseitige Prismen (aus Benzol) (W.); hellgelbe (vgl. HANTZSCH, *B.* **39**, 3096) Nadeln (aus Ligroin) (HAR., G.). F: 103° (W.), 98° (HAR., G.). Siedet bei 325° unter geringer Zersetzung (F.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, äußerst leicht in Benzol (W.), leicht in CS_2, Eisessig und $CHCl_3$ (F.). Die Lösungen sind schwach gelblich mit Ausnahme der Ligroinlösung, welche farblos ist (HAN., *B.* **39**, 3096). 2-Acetyl-naphthol-(1) ist gegen trocknes NH_3 fast indifferent (HAN., *B.* **40**, 3801). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe und wird daraus durch CO_2 gefällt (W.). Die Alkalisalze sind citronengelb und werden durch NaCl selbst aus heißen alkal. Lösungen völlig niedergeschlagen (W.). — Bei der Einw. von Brom in Eisessig (HAN., *B.* **39**, 3097), oder in Alkohol (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **31**, 1323) entsteht 4-Brom-2-acetyl-naphthol-(1). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. rauchender Salpetersäure in eine Lösung von 2-Acetyl-naphthol-(1) in Eisessig bei 30—40° wird 4-Nitro-2-acetyl-naphthol-(1) gebildet (F.). 2-Acetyl-naphthol-(1) löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (W.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade entsteht 2-Acetyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (F.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 180—200° bildet sich das Imid $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot C(CH_3):NH$ (W.). — 2-Acetyl-naphthol-(1) wird selbst durch 18-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Äthylbromid und Natronlauge in alkoh. Lösung auf 110° nur zum geringen Teil in den Äthyläther übergeführt (F.). Liefert mit Benzaldehyd in Gegenwart wäßr. alkoh. Natronlauge 2-Cinnamoyl-naphthol-(1) (v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 705). Läßt sich durch Kochen mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid nicht acetylieren (G. ULLMANN, *B.* **30**, 1467). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Acetat (s. u.) (G. U., *B.* **30**, 1467). Beim Kochen mit Bromessigsäureäthylester und Natriumäthylatlösung erhält man [2-Acetyl-naphthyl-(1)]-oxyessigsäure (v. Ko., TAMBOR, *B.* **42**, 907). Mit Diazoniumverbindungen entstehen gelbe Azofarbstoffe (W.).

Methyl-[1-äthoxy-naphthyl-(2)]-keton, Äthyl-[2-acetyl-naphthyl-(1)]-äther $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht in geringer Menge bei 18-stdg. Erhitzen von 2-Acetyl-naphthol-(1) mit überschüssigem Äthylbromid und Natronlauge in alkoh. Lösung auf 110° unter Druck (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1947). — Flüssig. Kp: ca. 320° (Zers.).

Methyl-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, 2-Acetyl-naphthyl-(1)-acetat $C_{14}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man kocht 1 Tl. 2-Acetyl-naphthol-(1) mit 3—3½ Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. wasserfreiem Natriumacetat, bis eine Probe in Alkohol mit $FeCl_3$ keine Grünfärbung mehr zeigt (G. ULLMANN, *B.* **30**, 1467). — Farblose Nadeln (aus Alkohol),

---

[1]) Vgl. die Anm. auf S. 148.

Tafeln (aus Eisessig). Rhombisch bipyramidal (BECKENKAMP, *Z. Kr.* **40**, 549; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 417). F: 107° (B.), 107,5° (HANTZSCH, *B.* **39**, 3096). Ziemlich schwer löslich in CS_2, sonst leicht löslich (G. U.). Durch Alkalien leicht verseifbar (G. U.). — Bei der Einw. von Brom auf 2-Acetyl-naphthyl-(1)-acetat erhält man je nach den Versuchsbedingungen 2-Bromacetyl-naphthol-(1), 2-Bromacetyl-naphthyl-(1)-acetat (G. U.; vgl. TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **31**, 1323), x-Brom-2-bromacetyl-naphthol-(1) und x-Brom-2-bromacetyl-naphthyl-(1)-acetat (G. U.).

[2-Acetyl-naphthyl-(1)]-oxyessigsäure $C_{14}H_{12}O_4 = HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Bromessigsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. 2-Acetyl-naphthol-(1) und Natriumäthylatlösung (2 At.-Gew. Natrium enthaltend) (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **42**, 907). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 130°. — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat das Methyl-naphthofuran von nebenstehender Formel (Syst. No. 2370).

Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-ketimid $C_{12}H_{11}ON = HO\cdot C_{10}H_6\cdot C(CH_3):NH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Acetyl-naphthol-(1) mit 12%igem, alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 180—200° (WITT, *B.* **21**, 323). — Goldgelbe Spieße (aus Alkohol). Bräunt sich bei 180° und schmilzt bei 203° unter Zersetzung. — Zerfällt beim Kochen mit Alkalien und noch leichter durch HCl in NH_3 und 2-Acetyl-naphthol-(1).

Methyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-ketoxim $C_{12}H_{11}O_2N = HO\cdot C_{10}H_6\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Hydroxylamin auf die alkal. Lösung von 2-Acetyl-naphthol-(1) (WITT, *B.* **21**, 323; FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1947). — F: 168—169° (FR.).

Methyl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-Brom-2-acetyl-naphthol-(1) $C_{12}H_9O_2Br = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Acetyl-naphthol-(1) und Brom in Eisessig (HANTZSCH, *B.* **39**, 3097), oder in warmem Alkohol (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **31**, 1323). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127° (H.; T., B.). Löslich in Äther, Benzol, Ligroin, CCl_4, Chloroform, CS_2 und Anilin (T., B.). — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Natriumhydroxyd 4-Brom-2-cinnamoyl-naphthol-(1) (T., B.). — $NaC_{12}H_8O_2Br + 3^1/_2H_2O$. Gelbe Tafeln (H.).

Acetat $C_{14}H_{11}O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO\cdot CH_3$. Farblose Nadeln. F: 107° (HANTZSCH, *B.* **39**, 3097).

Brommethyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 2-Bromacetyl-naphthol-(1) $C_{12}H_9O_2Br = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Man gibt 1 Mol.-Gew. Brom zu in CCl_4 gelöstem 2-Acetyl-naphthyl-(1)-acetat (G. ULLMANN, *B.* **30**, 1468). — Nadeln. F: 124,5° (G. U.). — Liefert mit Piperonal in Gegenwart von Soda das Oxo-piperonyliden-naphthofurandihydrid der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2959) (G. U.; vgl. FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 1759).

Acetat $C_{14}H_{11}O_3Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf eine Lösung von 2-Acetyl-naphthyl-(1)-acetat in trocknem CS_2 und sofortige Beseitigung des entstandenen Bromwasserstoffs mittels Kreide (G. ULLMANN, *B.* **30**, 1468). — Nicht rein erhalten. Weiße Blättchen (aus Petroläther). F: 77—87°. — Liefert beim Erwärmen mit Soda das Oxy-naphthofuran der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2388).

Brommethyl-[x-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, x-Brom-2-bromacetyl-naphthol-(1) $C_{12}H_8O_2Br_2 = HO\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Bromieren von 2-Acetyl-naphthyl-(1)-acetat in Eisessig (G. ULLMANN, *B.* **30**, 1468). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 136,5°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Essigester, sehr wenig in Alkohol und Ligroin. Löslich in Natronlauge mit roter Farbe (unter Zers.). — Kondensiert sich mit Piperonal in Gegenwart von wäßr.-alkoh. Natronlauge zu x-Brom-oxo-piperonyliden-naphthofurandihydrid $C_{10}H_5Br<^{O}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_3<^{O}_{O}>CH_2$ (Syst. No. 2959).

Acetat $C_{14}H_{10}O_3Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_5Br\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Beim Bromieren von 2-Acetyl-naphthyl-(1)-acetat in trocknem Benzol bei ca. 50° (G. ULLMANN, *B.* **30**, 1468). — Nadeln. F: 124°. Ziemlich löslich in Alkohol.

Methyl-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-Nitro-2-acetyl-naphthol-(1) $C_{12}H_9O_4N = HO\cdot C_{10}H_5(NO_2)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. rauchender Salpetersäure in die Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Acetyl-naphthol-(1) in Eisessig bei 30—40° (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1948). Aus 2-Acetyl-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit verd. Salpetersäure bei 100° (F.). — Gelbe Nadeln. F: 157°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol.

5. ***4-Oxy-2¹-oxo-2-äthyl-naphthalin, Methyl-[4-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 3-Acetyl-naphthol-(1), 3-Aceto-naphthol-(1)*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$.

B. Bei der Destillation von β-Benzal-lävulinsäure (ERDMANN, *B.* **21**, 635). Man löst das Destillat in sehr verd. Natronlauge, schüttelt die Lösung mit Äther aus und fällt sie nach Entfernung der äther. Lösung durch Einleiten von CO_2 (E., *A.* **254**, 197). Zur Reinigung stellt man das ölige Oxim dar und zerlegt dieses durch Kochen mit Salzsäure (E., HENKE, *A.* **275**, 292). — Nadeln. F: 173—174° (E., H., *A.* **275**, 292). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (E., *A.* **254**, 199), ziemlich schwer in kaltem Benzol (E., *B.* **21**, 636). Die Alkalisalze sind gelb; sie werden, aus wäßr. Lösung, durch NaCl gefällt und durch CO_2 zerlegt (E., *B.* **21**, 635). Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ beim Erwärmen einen flockigen Niederschlag (E., *A.* **254**, 199). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (E., *B.* **21**, 635). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder CrO_3 entsteht Phthalsäure (E., *A.* **254**, 202). Bei der Einw. von 4 At.-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. 3-Acetyl-naphthol-(1) in Chloroform entstehen ein Monobrom-, ein Dibrom-3-acetyl-naphthol-(1) (s. u.) und nicht krystallisierende Produkte (E., H., *A.* **275**, 293). Beim Eintragen von 3-Acetyl-naphthol-(1) in ein Gemisch von konz. Salpetersäure und Eisessig wird ein Dinitro-3-acetyl-naphthol-(1) (s. u.) erhalten (E., H., *A.* **275**, 296). 3-Acetyl-naphthol-(1) liefert mit Benzaldehyd in Gegenwart von verd. Natronlauge 3-Cinnamoyl-naphthol-(1) (E., H., *A.* **275**, 292). Beim 1-stdg. Kochen von 3-Acetyl-naphthol-(1) mit Essigsäureanhydrid entsteht 3-Acetyl-naphthyl-(1)-acetat (E., *A.* **254**, 200). 3-Acetyl-naphthol-(1) gibt mit Chinonchlorimiden die Indophenolreaktion (E., *B.* **21**, 636). Mit Diazoniumverbindungen entstehen gelbe Azofarbstoffe (E., *B.* **21**, 636). — Natriumsalz. Gelbe wasserhaltige Blättchen (E., *A.* **254**, 200).

Methyl-[4-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, 3-Acetyl-naphthyl-(1)-acetat $C_{14}H_{12}O_3$ $= CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 3-Acetyl-naphthol-(1) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (E., *A.* **254**, 200). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 108—109°. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge das Natriumsalz des 3-Acetyl-naphthols-(1).

x-Brom-[3-acetyl-naphtol-(1)] $C_{12}H_9O_2Br$. *B.* Neben x.x-Dibrom-3-acetyl-naphthol-(1) und anderen Produkten beim Eintragen von 4 At.-Gew. Brom in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Acetyl-naphthol-(1) in $CHCl_3$ (ERDMANN, HENKE, *A.* **275**, 294). — Nadeln (aus $50^0/_0$igem Alkohol). F: 149°. Unlöslich in CS_2 [Trennung vom x.x-Dibrom-3-acetyl-naphthol-(1)].

x.x-Dibrom-[3-acetyl-naphthol-(1)] $C_{12}H_8O_2Br_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125° (E., H., *A.* **275**, 294).

x.x.x.x.x-Pentabrom-[3-acetyl-naphthyl-(1)-acetat] $C_{14}H_7O_3Br_5$. *B.* Aus 3-Acetyl-naphthyl-(1)-acetat, gelöst in $CHCl_3$, und 5 Mol.-Gew. Brom (E., H., *A.* **275**, 295). — Große Prismen (aus CS_2). F: 110—111,5°.

Methyl-[x.x-dinitro-4-oxy-naphthyl-(2)]-keton, x.x-Dinitro-3-acetyl-naphthol-(1) $C_{12}H_8O_6N_2 = HO\cdot C_{10}H_4(NO_2)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 3 g 3-Acetyl-naphthol-(1) in ein Gemisch aus 6 ccm konz. Salpetersäure und 30 ccm Eisessig (E., H., *A.* **275**, 296). — Blättchen (aus Eisessig). F: 145—146° (Zers.).

6. ***Methyl-[α-oxy-naphthyl-(x)]-keton, x-Acetyl-naphthol-(1), x-Aceto-naphthol-(1)*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$ (vgl. auch No. 1).

Dichlormethyl-[α-methoxy-naphthyl-(x)]-keton, Methyl-[x-dichloracetyl-naphthyl-(1)]-äther $C_{13}H_{10}O_2Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-äther und Dichloracetylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, JOHANNSSEN, *B.* **31**, 172). — Nadeln. F: 100°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Dichlormethyl-[α-äthoxy-naphthyl-(x)]-keton, Äthyl-[x-dichloracetyl-naphthyl-(1)]-äther $C_{14}H_{12}O_2Cl_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-äther und Dichloracetylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (K., J., *B.* **31**, 172). — Nadeln. F: 110°. Leicht löslich in Alkohol und $CHCl_3$.

Brommethyl-[α-methoxy-naphthyl-(x)]-keton, Methyl-[x-bromacetyl-naphthyl-(1)]-äther $C_{13}H_{11}O_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-äther und Bromacetylbromid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (KUNCKELL, SCHEVEN, *B.* **31**, 174). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70°.

Brommethyl-[α-äthoxy-naphthyl-(x)]-keton, Äthyl-[x-bromacetyl-naphthyl-(1)]-äther $C_{14}H_{13}O_2Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-äther und Bromacetylbromid in CS_2, in Gegenwart von $AlCl_3$ (K., SCH., *B.* **31**, 174). — Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 119°.

7. ***Methyl-[β-oxy-naphthyl-(x)]-keton, x-Acetyl-naphthol-(2), x-Aceto-naphthol-(2)*** $C_{12}H_{10}O_2 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[β-methoxy-naphthyl-(x)]-keton, Methyl-[x-acetyl-naphthyl-(2)]-äther $C_{13}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$[1]. *B.* Aus Methyl-β-naphthyl-äther mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1209). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 57—58° (G., E., M.). Kp_{22}: 205° (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 637). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{13}H_{12}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 135—136° (R.).

Methyl-[β-äthoxy-naphthyl-(x)]-keton, Äthyl-[x-acetyl-naphthyl-(2)]-äther $C_{14}H_{14}O_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Äthyl-β-naphthyl-äther mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (G., E., M., *B.* **23**, 1210). — Tafeln (aus Äther). F: 62—63°.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{12}O_2$.

1. ***1-[α-Oxy-benzyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)*** $C_{13}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot HC{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}CO$ ist desmotrop mit 4.α-Dioxy-diphenylmethan, 4.α-Dioxy-ditan $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$, Bd. VI, S. 998.

3.5-Dibrom-1-[α-oxy-benzyl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), chinoide Form des 3.5-Dibrom-4.α-dioxy-ditans $C_{13}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot HC{<}{CH:CBr \atop CH:CBr}{>}CO$ s. Bd. VI, S. 999.

2. ***1-Oxy-2¹-oxo-2-propyl-naphthalin, Äthyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, α-Oxo-α-[1-oxy-naphthyl-(2)]-propan, 2-Propionyl-naphthol-(1)*** $C_{13}H_{12}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Propionsäure und $ZnCl_2$ auf 160—170° (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] **43**, 95; HANTZSCH, *B.* **39**, 3096). — Grüngelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 81° (G., K.; H.). Die Salze sind gelb (G., K.; H.). Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ rotbraun (G., K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (G., K.). — Liefert in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid unterhalb 4° 4-Benzolazo-2-propionyl-naphthol-(1) (Syst. No. 2137) (G., K.).

Äthyl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-Brom-2-propionyl-naphthol-(1) $C_{13}H_{11}O_2Br = HO \cdot C_{10}H_5Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Propionyl-naphthol-(1) und Brom in Eisessig (HANTZSCH, *B.* **39**, 3097). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98°.

3. ***Äthyl-[α-oxy-naphthyl-(x)]-keton, x-Propionyl-naphthol-(1)*** $C_{13}H_{12}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Äthyl-[α-methoxy-naphthyl-(x)]-keton, Methyl-[x-propionyl-naphthyl-(1)]-äther $C_{14}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-α-naphthyl-äther mit Propionylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1209). — Prismen (aus Äther). F: 58°.

Oxim $C_{14}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172° (G., E., M., *B.* **23**, 1209).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$.

1. ***4-Oxy-1¹-oxo-1-butyl-naphthalin, Propyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton, α-Oxo-α-[4-oxy-naphthyl-(1)]-butan, 4-Butyryl-naphthol-(1)*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Propyl-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton, α-Oxo-α-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-butan, Methyl-[4-butyryl-naphthyl-(1)]-äther $C_{15}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben zwei isomeren Methyl-[x-butyryl-naphthyl-(1)]-äthern (S. 153) beim Zutröpfeln von je 1 Mol.-Gew. Methyl-α-naphthyläther + Butyrylchlorid, gelöst in CS_2, zu 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$; beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Alkohol scheidet sich zunächst das 1.4-Derivat aus (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 634). — Tafeln. F: 49—50° (R., *Bl.* [3] **15**, 634). — Gibt mit $KMnO_4$ 4-Methoxy-naphthalin-carbonsäure-(1) (R., *Bl.* [3] **17**, 308). — Verb. mit Pikrinsäure $C_{15}H_{16}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. F: 90° (R., *Bl.* [3] **15**, 634).

2. ***1-Oxy-2¹-oxo-2-butyl-naphthalin, Propyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, α-Oxo-α-[1-oxy-naphthyl-(2)]-butan, 2-Butyryl-naphthol-(1)*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthol mit Buttersäure und $ZnCl_2$ (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] **43**, 97). — Nadeln (aus Äther). F: 78°.

---

[1]) Für diese Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] durch die Untersuchung von WITT, BRAUN (*B.* **47**, 3225) die Formel [Naphthalinring] $\cdot O \cdot CH_3$, $\cdot CO \cdot CH_3$ bewiesen.

3. ***Propyl-[α-oxy-naphthyl-(x)]-keton, α-Oxo-α-[α-oxy-naphthyl-(x)]-butan, x-Butyryl-naphthol-(1)*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Propyl-[α-methoxy-naphthyl-(x)]-keton, α-Oxo-α-[α-methoxy-naphthyl-(x)]-butan, Methyl-[x-butyryl-naphthyl-(1)]-äther $C_{15}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Neben den Methyläthern des 4-Butyryl-naphthols-(1) (S. 152) und eines x-Butyryl-naphthols-(1) (s. u.) beim Zutröpfeln einer CS_2-Lösung von 1 Mol.-Gew. Methyl-α-naphthyläther + 1 Mol.-Gew. Butyrylchlorid zu 133 g $AlCl_3$ in CS_2; man behandelt die alkoh. Mutterlauge des Methyläthers des 4-Butyryl-naphthols-(1) mit Pikrinsäure, wobei nur der Methyläther des x-Butyryl-naphthols-(1) vom Schmelzpunkt 33—34° gefällt wird (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 635). — Rhomboeder (aus Ligroin). F: 33—34°. — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{15}H_{16}O_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 103—104°.

4. ***Propyl-[α-oxy-naphthyl-(x)]-keton, α-Oxo-α-[α-oxy-naphthyl-(x)]-butan, x-Butyryl-naphthol-(1)*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Propyl-[α-methoxy-naphthyl-(x)]-keton, α-Oxo-α-[α-methoxy-naphthyl-(x)]-butan, Methyl-[x-butyryl-naphthyl-(1)]-äther $C_{15}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. *B.* Siehe oben bei Bildung des Methyläthers des x-Butyryl-naphthols-(1) vom Schmelzpunkt 33—34°; bleibt nach Fällung des Methyläthers des x-Butyryl-naphthols-(1) vom Schmelzpunkt 33—34° in der alkoh. Mutterlauge (ROUSSET, *Bl.* [3] **15**, 635). — Flüssig. Kp_{18}: 212—217°. — Verbindet sich nicht mit Pikrinsäure.

5. ***1-Oxy-2¹-oxo-2-isobutyl-naphthalin, Isopropyl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, α-Oxo-β-methyl-α-[1-oxy-naphthyl-(2)]-propan, 2-Isobutyryl-naphthol-(1)*** $C_{14}H_{14}O_2 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Isobuttersäure, α-Naphthol und $ZnCl_2$ bei 170° (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] **43**, 97). — Blaßgelbliche Krystalle. F: 79°.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{20}O_2$.

1. ***4-Methyl-1-methoäthyl-2-[4-oxy-benzyliden]-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), 4-Methyl-1-methoäthyl-2-[4-oxy-benzal]-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), [4-Oxy-benzal]-thujon*** $C_{17}H_{20}O_2$ =

```
OC—C(:CH·C6H4·OH)—C·CH(CH3)2
 |                  /|
CH3·HC————————————CH—CH2
```

4-Methyl-1-methoäthyl-2-[4-methoxy-benzal]-bicyclo-[0.1.3]-hexanon-(3), Anisalthujon $C_{18}H_{22}O_2$ =

```
OC—C(:CH·C6H4·O·CH3)—C·CH(CH3)2
 |                     /|
CH3·HC———————————————CH—CH2
```

. *B.* Aus Thujonnatrium, gewonnen durch Einw. von Natriumamid auf eine äther. β-Thujon-Lösung und Anisaldehyd (HALLER, *C. r.* **140**, 1629). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Kp_{14}: 223—224°. $[\alpha]_D^{15}$: —829° 3′ (in absol. Alkohol, 0,5780 g Substanz in 20 ccm Lösung).

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[2-oxy-benzyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 1.7.7-Trimethyl-3-[2-oxy-benzal]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[2-Oxy-benzal]-campher, 3-Salicylal-campher*** $C_{17}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—C(CH3)—CO
 |   C(CH3)2
H2C—CH————C:CH·C6H4·OH
```

a) ***Sterisch dem d-Campher entsprechende Form, 3-[2-Oxy-benzal]-d-campher, 3-Salicylal-d-campher*** $C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH}$. *B.* Die Acetylverbindung entsteht aus Natriumcampher (dargestellt aus d-Campher und Natriumamid in Äther) und Acetylsalicylaldehyd in Äther; man verseift durch Erhitzen mit Alkalilauge (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 1491). — Weiße, stark lichtbrechende Krystalle (aus Alkohol). F: 209—210°. Löslich in Alkalien mit dunkelgelber Farbe. $[\alpha]_D^{23}$: +469° (in absol. Alkohol, 0,0845 g in 10 ccm Lösung); $[\alpha]_D^{23}$: +820° (in $\frac{n}{10}$-Kalilauge, 0,0655 g in 20 ccm Lösung).

3-[2-Methoxy-benzal]-d-campher $C_{18}H_{22}O_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3}$. *B.* Aus Natriumcampher und o-Methoxy-benzaldehyd in Toluol (HALLER, *C. r.* **113**, 25). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin (sphenoidisch) (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 546; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 658). F: 92—94° (H.). Molekular-Volumen in Toluol: H., MÜLLER, *C. r.* **130**, 222. Molekular-Refraktion und -Dispersion in Toluol: H., MU., *C. r.* **128**, 1372. $[\alpha]_D^{20}$: +431,50° (in Toluol, p = 7,5960) (H., MU., *C. r.* **128**, 1372). — Gibt mit Natriumamalgam und etwas Schwefelsäure in Alkohol 3-[2-Methoxy-benzyl]-campher (H.).

3-[2-Äthoxy-benzal]-d-campher $C_{19}H_{24}O_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Natriumcampher und o-Äthoxy-benzaldehyd in Toluol (HALLER, *C. r.* **113**, 26). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (sphenoidisch) (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 546; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 658). F: 65° (H.).

b) ***Sterisch dem l-Campher entsprechende Form, 3-[2-Oxy-benzal]-l-campher, 3-Salicylal-l-campher*** $C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH\end{smallmatrix}$.

3-[2-Methoxy-benzal]-l-campher $C_{18}H_{22}O_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Neben anderen Produkten aus l-Borneol-Natrium und o-Methoxy-benzaldehyd in Petroläther (HALLER, *C. r.* **130**, 690). — Krystalle. F: 92—94°. $[\alpha]_D$: —414,58° (in Alkohol).

3. ***1.7.7-Trimethyl-3-[3-oxy-benzyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 1.7.7-Trimethyl-3-[3-oxy-benzal]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2),*** sterisch dem d-Campher entsprechende Form, ***3-[3-Oxy-benzal]-d-campher*** $C_{17}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Acetylverbindung entsteht aus Natriumcampher (dargestellt aus Campher und Natriumamid in Äther) und m-Acetoxy-benzaldehyd in Äther; man verseift durch Erhitzen mit Alkalilauge (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 1492). — Weiße Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Toluol). F: 144—145°. Ziemlich löslich in Alkohol, weniger in Benzol. $[\alpha]_D^{23}$: +423° (in absol. Alkohol, 0,0859 g in 10 ccm Lösung); $[\alpha]_D^{19}$: +507° (in $\frac{n}{10}$-Kalilauge, 0,0973 g in 20 ccm Lösung). Die Lösung in Alkalien ist weniger intensiv gelb gefärbt als die der isomeren o- und p-Oxy-benzal-Verbindung.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C-CH\text{———}C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH \end{array}$$

3-[3-Methoxy-benzal]-d-campher $C_{18}H_{22}O_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus m-Methoxy-benzaldehyd und Natriumcampher (HALLER, *C. r.* **128**, 1271). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 51—52°. Kp_{10}: 208°. Molekular-Volumen in Toluol: H., MÜLLER, *C. r.* **130**, 222. Leichter löslich in Alkohol, Äther und Benzol als die isomeren o- und p-Methoxy-benzal-Verbindungen (s. o. und u.). Molekular-Refraktion und -Dispersion in Toluol: H., MÜ., *C. r.* **128**, 1372. $[\alpha]_D^{20}$: +379,35° (in Toluol, p = 7,6514) (H., M., *C. r.* **128**, 1372).

4. ***1.7.7-Trimethyl-3-[4-oxy-benzyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 1.7.7-Trimethyl-3-[4-oxy-benzal]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[4-Oxy-benzal]-campher*** $C_{17}H_{20}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \quad \| \\ H_2C-CH\text{———}C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH \end{array}$$

a) ***Sterisch dem d-Campher entsprechende Form, 3-[4-Oxy-benzal]-d-campher*** $C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH\end{smallmatrix}$. *B.* Die Acetylverbindung entsteht aus Natriumcampher (dargestellt aus d-Campher und Natriumamid in Äther) und p-Acetoxy-benzaldehyd in Äther; man verseift durch Erhitzen mit Alkalilauge (HALLER, BAUER, *C. r.* **148**, 1492). — Weiße Krystalle. F: 207°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Alkali mit gelber Farbe. $[\alpha]_D^{23}$: +500° (in absol. Alkohol, 0,0852 g in 10 ccm Lösung); $[\alpha]_D^{22}$: +770° (in $\frac{n}{10}$-Kalilauge, 0,0900 g in 20 ccm Lösung).

3-[4-Methoxy-benzal]-d-campher, 3-Anisal-d-campher $C_{18}H_{22}O_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Anisaldehyd und Natriumcampher (HALLER, *C. r.* **128**, 1272). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 545; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 658). F: 125° (H.). Molekular-Volumen in Toluol: H., MÜLLER, *C. r.* **130**, 222. Molekular-Refraktion und -Dispersion in Toluol: H., MÜLLER, *C. r.* **128**, 1372. $[\alpha]_D^{20}$ in Toluol: +467,07° (p = 7,6021), +463,32° (p = 3,8578) (H., MÜ., *C. r.* **128**, 1372). — Gibt in alkoh. Lösung mit Natriumamalgam und etwas Schwefelsäure 3-Anisyl-d-campher (H.).

b) ***Sterisch dem l-Campher entsprechende Form, 3-[4-Oxy-benzal]-l-campher*** $C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CO \\ C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH\end{smallmatrix}$.

3-[4-Methoxy-benzal]-l-campher, 3-Anisal-l-campher $C_{18}H_{22}O_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Neben anderen Produkten aus l-Borneol-Natrium und Anisaldehyd in Petroläther (HALLER, *C. r.* **130**, 690). — Krystalle. Rhombisch (bisphenoidisch) (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 545; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 658). F: 125° (H.), 128° (M., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). D_0: 1,160 (M., DE B.). Linksdrehend (vgl. H.).

c) ***Inaktive Form, 3-[4-Oxy-benzal]-dl-campher*** $C_{17}H_{20}O_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH}$.

3-[4-Methoxy-benzal]-dl-campher, 3-Anisal-dl-campher $C_{18}H_{22}O_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Durch Mischen der aktiven Formen in Äther (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 545). — Prismen. Rhombisch (M.). F: 99° (M., DE BOLLEMONT, *C. r.* **132**, 1574). D_0: 1,143 (M., DE B.).

5. ***1.7.7-Trimethyl-3-[α-oxy-benzyliden]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 1.7.7-Trimethyl-3-[α-oxy-benzal]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2),*** sterisch dem d-Campher entsprechende Form, ***3-[α-Oxy-benzal]-d-campher, Enolform des 3-Benzoyl-d-camphers*** $C_{17}H_{20}O_2$ (s. nebenstehende Formel) s. Bd. VII, S. 736.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad | \qquad C(CH_3)_2 \qquad | \\ H_2C-CH\text{———}C:C(OH)\cdot C_6H_5 \end{array}$$

3-[α-Benzyloxy-benzal]-d-campher $C_{24}H_{26}O_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:C(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus enol-3-Benzoyl-d-campher durch Erhitzen mit Benzylchlorid und KOH (FORSTER, *Soc.* **83**, 109). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Chloroform, Benzol, Petroläther. Bildet in Alkohol leicht übersättigte Lösungen. $[\alpha]_D^{21}$: + 155,8° (0,5815 g in 25 ccm Chloroform). — Die alkoh. Lösung gibt mit äther. $FeCl_3$ zuerst keine Färbung, allmählich aber wird die Lösung grün und nach 5—6 Stdn. purpurrot. Wird durch alkoh. Kalilauge schnell in Benzylalkohol und Benzoylcampher gespalten.

3-[α-Acetoxy-benzal]-d-campher $C_{19}H_{22}O_3 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5}$. *B.* Durch Erhitzen von enol-3-Benzoyl-d-campher mit Acetanhydrid (FORSTER, *Soc.* **79**, 1002). — Rechteckige Platten (aus Alkohol). F: 107°. $[\alpha]_D^{21}$: + 193,6° (0,5003 g in 25 ccm Chloroform). — Liefert mit konz. Schwefelsäure ein Gemisch der Keto- und der Enol-Form des 3-Benzoyl-d-camphers.

Enolform des 3-[2-Nitro-benzoyl]-d-camphers $C_{17}H_{19}O_4N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$ s. Bd. VII, S. 738.

Enolform des 3-[3-Nitro-benzoyl]-d-camphers $C_{17}H_{19}O_4N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:C(OH)\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$ s. Bd. VII, S. 738.

3-[3-Nitro-α-acetoxy-benzal]-d-campher $C_{19}H_{21}O_5N = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot NO_2}$. *B.* Aus dem enol-3-[3-Nitro-benzoyl]-d-campher und Acetanhydrid (FORSTER, MICKLETHWAIT, *Soc.* **81**, 411). — Hellbraune Nadeln (aus Petroläther). F: 127—128°. Leicht löslich in Alkohol. — Die alkoh. Lösung ist gegen $FeCl_3$ indifferent.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2$.

1. ***2-Oxy-α-oxo-diphenylmethan, 2-Oxy-α-oxo-ditan, Phenyl-[2-oxy-phenyl]-keton, o-Benzoyl-phenol, 2-Oxy-benzophenon, o-Oxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Benzoesäurephenylester und einem gelbrotem Produkt, das wahrscheinlich zum größten Teil aus Benzaurin besteht, durch Erwärmen einer Lösung von 3 Mol.-Gew. Phenolnatrium in Wasser mit 1 Mol.-Gew. Benzotrichlorid auf dem Wasserbade, bis der Geruch des letzteren verschwunden ist (HEIBER,

B. **24**, 3685). Aus 2-Methoxy-benzoylchlorid und thiophenfreiem Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (GRAEBE, ULLMANN, *B.* **29**, 824; U., GOLDBERG, *B.* **35**, 2811). Bei der Oxydation von 2-Methoxy-benzhydrol mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure entsteht 2-Methoxy-benzophenon (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 332), welches durch $1-1^1/_2$-stündiges Kochen in Eisessiglösung mit $48\,^0/_0$iger Bromwasserstoffsäure zu 2-Oxy-benzophenon verseift wird (ST., *B.* **41**, 322). 2-Oxy-benzophenon entsteht neben Fluorenon durch Diazotierung von 2-Amino-benzophenon in salzsaurer Lösung und Erwärmen der Flüssigkeit (GR., U., *A.* **291**, 14). Bei 6—7-stdg. Erhitzen von 20 g 3-Phenyl-indoxazen $C_6H_4<\substack{C(C_6H_5)\\O}>N$ (Syst. No. 4199) mit 80—100 ccm Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und ca. 10 g rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 140—160° (COHN, *M.* **17**, 102). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). Besitzt einen an faulende Äpfel erinnernden Geruch (U., Go.). F: 39° (U., Go.), 36° (C.). Kp_{560}: 250° (C.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig (H.) und Benzol (U., Go.), schwer in Ligroin (U., Go.). Löst sich in Alkali mit gelber Farbe (C.). — Beim Versetzen der alkoh. Lösung von 2-Oxy-benzophenon mit einer Lösung von Brom in Chloroform erhält man ein bei 126° schmelzendes Dibrom-2-oxy-benzophenon (C.). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht Salicylsäure (C.). Beim Erwärmen mit Bleioxyd wird Xanthon (Syst. No. 2467) gebildet (GR., U., *B.* **29**, 825).

$NaC_{13}H_9O_2 + C_2H_5\cdot OH$. *B.* Aus o-Oxy-benzophenon mit alkoh. Natriumäthylatlösung (COHN, *M.* **17**, 104, 106). Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

Phenyl-[2-methoxy-phenyl]-keton, o-Benzoyl-anisol, 2-Methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 2-Oxy-benzophenon in alkoh. Kali mit Methyljodid auf 100° (COHN, *M.* **17**, 107). Aus 2 Methoxy-benzhydrol durch Oxydation mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (STOERMER, FRIDERICI, *B.* **41**, 332). — Krystalle. F: 39°. Kp_{27}: 210° (ST., F.). — Wird durch Kochen in Eisessig mit $48\,^0/_0$iger Bromwasserstoffsäure glatt zu 2-Oxy-benzophenon verseift (ST., *B.* **41**, 322). Gibt beim Behandeln mit Bromessigester und Zink in Benzol β-Phenyl-β-[2-methoxy-phenyl]-hydracrylsäure-ester (ST., F.).

Phenyl-[2-oxy-phenyl]-ketoxim, 2-Oxy-benzophenon-oxim $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen einer alkal. Lösung des 2-Oxy-benzophenons mit salzsaurem Hydroxylamin (COHN, *M.* **17**, 109). — Krystalle (aus Äther). F: 133—134°.

Phenyl-[3.5-dichlor-2-oxy-phenyl]-keton, 3.5-Dichlor-2-oxy-benzophenon $C_{13}H_8O_2Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Aus 30 g 3.5-Dichlor-2-oxy-benzoylchlorid in 300 g Benzol und 30 g $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, SHORES, *A.* **346**, 382). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. Leicht löslich in kaltem Benzol und heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem Wasser, etwas reichlicher beim Erwärmen.

Oxim $C_{13}H_9O_2NCl_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Bei 40-stdg. Kochen von 3.5-Dichlor-2-oxy-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in $90\,^0/_0$igem Alkohol (A., SH., *A.* **346**, 384). — Hellgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 196°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.

Phenyl-[3.5-dibrom-2-oxy-phenyl]-keton, 3.5-Dibrom-2-oxy-benzophenon $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-2-oxy-benzoylchlorid in Benzol und $AlCl_3$ (ANSCHÜTZ, LÖWENBERG, *A.* **346**, 386). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°. Löslich in Ligroin, Äther, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Oxime $C_{13}H_9O_2NBr_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Bei 3-tägigem Kochen einer Lösung von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzophenon in absol. Alkohol mit einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (A., L., *A.* **346**, 388). — Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Petroläther und Wasser. Wird aus der Lösung in Natronlauge durch CO_2 gefällt. Geht beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt in die höherschmelzende Form über.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Beim Erhitzen der niedrigerschmelzenden Form (s. o.) über den Schmelzpunkt (A., L., *A.* **346**, 389). — F: 199—201°.

x.x-Dibrom-2-oxy-benzophenon $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 2-Oxy-benzophenon mit einer Lösung von Brom in $CHCl_3$ (COHN, *M.* **17**, 106). — Nädelchen. F: 126°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol, leicht in Chloroform.

Phenyl-[3.5-dijod-2-oxy-phenyl]-keton, 3.5-Dijod-2-oxy-benzophenon $C_{13}H_8O_2I_2$ $= C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2I_2\cdot OH$. *B.* Aus 3.5-Dijod-2-oxy-benzoylchlorid und Benzol in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ bei 50° (ANSCHÜTZ, SCHMITZ, *A.* **346**, 389). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 116°.

Oxim $C_{13}H_9O_2NI_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_2I_2\cdot OH$. *B.* Bei 30-stdg. Kochen von 3.5-Dijod-2-oxy-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin in 90%igem Alkohol (A., SCH., *A.* **346**, 390). — Schwach gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

Phenyl-[5-nitro-2-oxy-phenyl]-keton, 5-Nitro-2-oxy-benzophenon $C_{13}H_9O_4N =$ $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot OH$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-benzophenon mit 1—1½ Mol.-Gew. KOH und etwas Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—160° (ULLMANN, MALLET, *B.* **31**, 1696). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—124,5°.

[4-Nitro-phenyl]-[2-oxy-phenyl]-keton, 4'-Nitro-2-oxy-benzophenon $C_{13}H_9O_4N$ $= O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei der Kondensation von 20 g 4-Nitro-benzoylchlorid und 13,2 g Phenetol in Gegenwart von 20—40 g $AlCl_3$ in 150 ccm CS_2, neben 4'-Nitro-4-äthoxy-benzophenon (AUWERS, *B.* **36**, 3896). — Gelbe Prismen. F: 111—113°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Eisessig, weniger in Benzol und Ligroin; kaum in Sodalösung. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A. — Gibt bei der Methylierung den Methyläther (s. u.). Wird durch Reduktion, Diazotierung und Verkochung der Diazoniumverbindung in 2.4'-Dioxy-benzophenon übergeführt.

Methyläther $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Methylierung des 4'-Nitro-2-oxy-benzophenons (AUWERS, *B.* **36**, 3900). — Prismen und Plättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 117—119°. Schwer löslich in heißem Ligroin, kaltem Alkohol und Äther, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Petroläther.

Phenyl-[3.5-dinitro-2-oxy-phenyl]-keton, 3.5-Dinitro-2-oxy-benzophenon $C_{13}H_8O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Aus der siedenden Lösung von 2 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzophenonon in 50—60 ccm Alkohol und einer konz. wäßr. Lösung von 0,52 g Natriumhydroxyd (ULLMANN, BROIDO, *B.* **39**, 358). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 116°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Ligroin, löslich in Benzol, Äther und Eisessig, leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und verd. Natronlauge sind gelb gefärbt. — Natriumsalz. Orangegelbe, bitterschmeckende Nädelchen. Zersetzt sich bei 318°.

Methyläther $C_{14}H_{10}O_6N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon in Benzol und 10%iger Natriummethylatlösung (ULLMANN, BROIDO, *B.* **39**, 359). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 83°. Unlöslich in Wasser, in der Siedehitze löslich in Ligroin, Methylalkohol und Alkohol, leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, sehr leicht in Chloroform.

Phenyl-[2-phenylsulfon-phenyl]-keton, 2-Benzoyl-diphenylsulfon, 2-Benzoyl-sulfobenzid, 2-Phenylsulfon-benzophenon $C_{19}H_{14}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Einw. von Benzol auf Diphenylsulfon-carbonsäure-(2)-chlorid $C_6H_5\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot COCl$ in Gegenwart von $AlCl_3$ (WEEDON, DOUGHTY, *Am.* **33**, 414; vgl. CANTER, *Am.* **25**, 108; s. auch ULLMANN, LEHNER, *B.* **38**, 730). Bei der Einw. von Benzol auf das stabile oder das labile Dichlorid der o-Sulfobenzoesäure (Syst. No. 1585 bezw. 2672) in Gegenwart von $AlCl_3$; als primäres Reaktionsprodukt entsteht hierbei das Chlorid der Benzophenon-sulfonsäure-(2), welches sich bei weiterer Einw. von Benzol zu 2-Benzoyl-diphenylsulfon kondensiert (LIST, STEIN, *B.* **31**, 1663; vgl. REMSEN, SAUNDERS, *Am.* **17**, 355, 362, 365; FRITSCH, *B.* **29**, 2298). — Blättchen (aus Alkohol). F: 186° (F.), 183,5—184° (R., S., *Am.* **17**, 362), 183° (W., D.). Sublimierbar (R., S.). Schwer löslich in Äther (R., S.), leichter in Benzol (R., S.; vgl. F.). — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali nicht zersetzt (R., S.). Zerfällt beim Erhitzen mit Kali auf 200° in Benzoesäure und Diphenylsulfon (R., S.).

2. ***3-Oxy-α-oxo-diphenylmethan, 3-Oxy-α-oxo-ditan, Phenyl-[3-oxy-phenyl]-keton, m-Benzoyl-phenol, 3-Oxy-benzophenon, m-Oxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Benzol auf 3-Methoxy-benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (ULLMANN, GOLDBERG, *B.* **35**, 2814) oder bei der Oxydation von 3-Methoxy-benzhydrol mit Dichromat und Schwefelsäure (STOERMER, *B.* **41**, 323) entsteht 3-Methoxy-benzophenon, welches bei der Verseifung mit Bromwasserstoffsäure 3-Oxy-benzophenon liefert (U., G.; vgl. ST.). 3-Oxy-benzophenon entsteht ferner durch Diazotierung von 3-Amino-benzophenon in schwefelsaurer Lösung mit KNO_2 und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung auf 35° (SMITH, *B.* **24**, 4044). — Blättchen (aus Alkohol). F: 116° (SM.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (SM.).

Phenyl-[3-methoxy-phenyl]-keton, m-Benzoyl-anisol, 3-Methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzoylchlorid und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (ULLMANN, GOLDBERG, *B.* **35**, 2814). Bei der Oxydation des 3-Methoxy-benzhydrols mit Dichromat und Schwefelsäure (STOERMER, *B.* **41**, 323). — Weiße Krystalle. F: 37°; Kp_{730}: 342—343°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser (U., G.). — Die Verseifung durch Kochen mit einem Gemisch von Eisessig und 48%iger Bromwasserstoffsäure zum entsprechenden Oxy-benzophenon geht viel schwerer als die des 2- oder des 4-Methoxy-benzophenons vor sich (ST.).

Phenyl-[3-oxy-phenyl]-ketoxime, 3-Oxy-benzophenon-oxime $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

a) a n t i - P h e n y l - [3 - o x y - p h e n y l] - k e t o x i m, s y n - 3 - O x y - b e n z o p h e n o n - o x i m (zur Bezeichnung vgl. HANTZSCH, *B.* **24**, 3481) $C_{13}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von 3-Oxy-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Natron (SMITH, *B.* **24**, 4044). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 76°, dabei in syn-Phenyl-[3-oxy-phenyl]-ketoxim übergehend. Dieselbe Umwandlung wird durch Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt.

b) s y n - P h e n y l - [3 - o x y - p h e n y l] - k e t o x i m, a n t i - 3 - O x y - b e n z o p h e n o n - o x i m $C_{13}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot OH \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei allmählichem Erhitzen des anti-Phenyl-[3-oxy-phenyl]-ketoxims auf 80—90° (SMITH, *B.* **24**, 4045). — Nadeln. F: 126°. Geht beim Kochen mit Kalilauge in anti-Phenyl-[3-oxy-phenyl]-ketoxim über.

3. ***4-Oxy-α-oxo-diphenylmethan, 4-Oxy-α-oxo-ditan, Phenyl-[4-oxy-phenyl]-keton, p-Benzoyl-phenol, 4-Oxy-benzophenon, p-Oxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Benzotrichlorid auf ein Gemisch von Phenol und Zinkoxyd entsteht (nach intermediärer Bildung von Benzoesäurephenylester) das Benzoat des 4-Oxy-benzophenons, welches durch Kochen mit alkoh. Kali zu 4-Oxy-benzophenon verseift wird (DOEBNER, STACKMANN, *B.* **10**, 1969; vgl. D., STA., *B.* **9**, 1919). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid entsteht Benzoesäure-phenylester; erwärmt man das Reaktionsprodukt mit noch 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$, so erhält man das Benzoat des 4-Oxy-benzophenons, welches zu 4-Oxy-benzophenon verseift wird (D., STA., *B.* **10**, 1969; D., *A.* **210**, 249; vgl. GRUCAREVIC, MERZ, *B.* **6**, 1245). Bei der Einw. von Anisol auf Benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1204), oder bei der Einw. von Benzol auf 4-Methoxy-benzoylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (ULLMANN, GOLDBERG, *B.* **35**, 2814) entsteht 4-Methoxy-benzophenon, welches bei 3—4-stdg. Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 145—150° (SMITH, *B.* **24**, 4040), beim Kochen mit Eisessig und 48%iger Bromwasserstoffsäure (STOERMER, *B.* **41**, 323) oder bei $1^1/_2$-stdg. Erhitzen mit der gleichen Gewichtsmenge $AlCl_3$ auf 200—210° (HARTMANN, GAT., *B.* **25**, 3533) zu 4-Oxy-benzophenon verseift wird. Beim Kochen des [4-Oxy-benzoylchlorid]-O-carbonsäure-methylesters $CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C_6H_4\cdot COCl$ mit Benzol und CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ erhält man den [4-Oxy-benzophenon]-O-carbonsäure-methylester (S. 160), welcher beim Kochen mit n-Natronlauge 4-Oxy-benzophenon liefert (E. FISCHER, *B.* **42**, 1017). Der Methyläther des 4-Oxy-benzophenons entsteht bei der Oxydation von 4-Methoxy-diphenylmethan mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (RENNIE, *Soc.* **41**, 37, 227). 4-Oxy-benzophenon entsteht durch Diazotierung von 4-Amino-benzophenon mit Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung auf 35—40° (DOEBNER, *A.* **210**, 275; SMITH). Aus 4-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) durch Destillieren mit Kalk oder durch Erhitzen der alkoh. Lösung mit Salzsäure im geschlossenen Rohr (LIMPRICHT, *A.* **290**, 165). — *Darst.* Man trägt pulverisiertes $AlCl_3$ in ein mit CS_2 verdünntes Gemisch von Anisol und der berechneten Menge Benzoylchlorid ein, erwärmt im Wasserbade, zersetzt das Reaktionsprodukt mit Wasser und krystallisiert das in der Kältemischung ausgeschiedene 4-Methoxy-benzophenon aus Äther um, oder unterwirft es, wenn keine Ausscheidung erfolgte, der fraktionierten Destillation (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1204; HELL, STOCKMAYER, *B.* **37**, 226); man führt das 4-Methoxy-benzophenon durch 3—4-stdg. Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 145° bis 150° in 4-Oxy-benzophenon über (SMITH, *B.* **24**, 4040).

Blättchen (aus wäßr. Alkohol), Prismen (aus Eisessig). Rhombisch bipyramidal (BOERIS, *Z. Kr.* **40**, 106; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 109). F: 134° (D., *A.* **210**, 251), 135° (korr.) (E. F., *B.* **42**, 1017). Destilliert unzersetzt bei hoher Temperatur (D., *A.* **210**, 251). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig (D., *A.* **210**, 251). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **32**, 42. Kryoskopisches Verhalten

in Benzophenon: GARELLI, CALZOLARI, *R. A. L.* [5] **8** II, 63. 4-Oxy-benzophenon löst sich in Alkalien farblos auf und wird daraus durch Säuren gefällt (D., *A.* **210**, 251). Absorbiert 1 Mol. NH_3 (HANTZSCH, *B.* **40**, 3801). — Wird durch Behandlung mit Natriumamalgam in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (D., ST., *B.* **10**, 1971; D., *A.* **210**, 252) sowie beim Kochen der alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Alkali (KÖNIG, v. KOSTANECKI, *B.* **39**, 4031) in 4-Oxy-benzhydrol übergeführt. Beim Glühen mit Zinkstaub wird Diphenylmethan neben wenig Benzol gebildet (D., ST., *B.* **11**, 2269). Elektrolytische Reduktion: ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 785, 788. 4-Oxy-benzophenon liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig 3-Brom-4-oxy-benzophenon und 3.5-Dibrom-4-oxy-benzophenon (HANTZSCH, *B.* **39**, 3094). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure, welche bei 0° gesättigt wurde, über 150° in Phenol und Benzoesäure zersetzt (SMITH). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure, die mit sehr wenig Wasser verdünnt wurde, auf ca. 200° erfolgt Zersetzung in Phenolsulfonsäure und Benzoesäure (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 319). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali bei möglichst niedriger Temperatur in Benzol und 4-Oxy-benzoesäure (D., ST., *B.* **10**, 1971; D., *A.* **210**, 253). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und alkoh. Kali im geschlossenen Rohr auf 130° 4-Methoxy-benzophenon (RENNIE, *Soc.* **41**, 228). Bei der Einw. von Äthylenbromid und Natriumäthylatlösung auf 4-Oxy-benzophenon entstehen 4-[β-Brom-äthoxy]-benzophenon (s. u.) und Äthylenglykol-bis-[4-benzoyl-phenyläther] (s. u.) (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3664). Bei der Destillation mit Salicylsäure in Gegenwart von Acetanhydrid erhält man 2-Benzoyl-xanthon (Syst. No. 2487) (HELLER, v. KO., *B.* **41**, 1327). 4-Oxy-benzophenon läßt sich durch sukzessive Behandlung mit PCl_3 und dann mit Phenol + Schwefelsäure in einen korallinartigen Farbstoff (Benzaurin?) überführen (CARO, GRAEBE, *B.* **11**, 1350).

Ammoniumsalz. Gelb (HANTZSCH, *B.* **39**, 3094). — $KC_{13}H_9O_2 + C_2H_5 \cdot OH$. Gelb. Verliert den Alkohol über Schwefelsäure (H., *B.* **39**, 3094).

Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, p-Benzoyl-anisol, 4-Methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoylchlorid und Anisol bei Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2, neben geringen Mengen 4-Oxy-benzophenon (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1204; HELL, STOCKMAYER, *B.* **37**, 225). Aus 4-Methoxy-benzoylchlorid und Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (ULLMANN, GOLDBERG, *B.* **35**, 2814). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 4-Oxy-benzophenon mit Methyljodid und alkoh. Kaliumhydroxyd in geschlossenem Rohr auf 130° (RENNIE, *Soc.* **41**, 228). Bei der Oxydation von 4-Methoxy-diphenylmethan mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (RENNIE, *Soc.* **41**, 37, 227). Bei der Oxydation von α-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthan (Bd. VI, S. 685, Zeile 22 v. o.) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (KOENIGS, CARL, *B.* **24**, 3895). — Prismen (aus Äther). F: 61—62° (R.). Kp_{729}: 354—355° (U., Go.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (R.). — Wird durch 3—4-stdg. Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure auf 145—150° (SMITH, *B.* **24**, 4040), durch Kochen mit Eisessig und 48%iger Bromwasserstoffsäure (STOERMER, *B.* **41**, 323) oder 1½-stdg. Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 200—210° (HARTMANN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3533) zu 4-Oxy-benzophenon verseift. Durch Erhitzen von 4-Methoxy-benzophenon mit Natriumamid in Gegenwart eines nicht völlig trocknen, neutralen Lösungsmittels und Zersetzung der Reaktionsmasse mit Wasser wird ein Gemisch von Benzamid und Anissäureamid gebildet (HALLER, BAUER, *C. r.* **147**, 826; *A. ch.* [8] **16**, 149). Die Reaktion mit Methylmagnesiumjodid in Äther führt zu α-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-äthylen (STOERMER, SIMON, *B.* **37**, 4166), mit Äthylmagnesiumjodid in Äther zu α-Phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen (HELL, STOCKMAYER). — $C_{14}H_{12}O_2 + AlCl_3$. Krystalle (BOESEKEN, *R.* **19**, 22).

Phenyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, p-Benzoyl-phenetol, 4-Äthoxy-benzophenon $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Phenetol in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* **22**, 1130; GA., EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1206). — Blättchen (aus Eisessig). F: 38—39° (GA., EH., M.). Kp: oberhalb 300° (GA., EH., M.); Kp_{40}: 242° (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* **31**, 1001). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium + Alkohol 4-Äthoxy-diphenylmethan (K., A.). Elektrolytische Reduktion: ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* **8**, 788.

Phenyl-[4-(β-brom-äthoxy)-phenyl]-keton, 4-[β-Brom-äthoxy]-benzophenon $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Bei der Einw. von Äthylenbromid und Natriumäthylatlösung auf 4-Oxy-benzophenon (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3664). — Zusammengewachsene Prismen (aus Alkohol oder Benzol). F: 72°.

Phenyl-[4-phenoxy-phenyl]-keton, 4-Phenoxy-benzophenon $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Diphenyläther, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (KIPPER, *B.* **38**, 2492). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 71° (korr.). Löslich in kaltem Benzol, Eisessig, Äther und heißem Ligroin. In konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.

Äthylenglykol-bis-[4-benzoyl-phenyläther] $C_{28}H_{22}O_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* Bei der Einw. von Äthylenbromid und Natriumäthylatlösung auf 4-Oxy-benzophenon (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3664). — Blättchen (aus Benzol). F: 195°.

Phenyl-[4-acetoxy-phenyl]-keton, 4-Acetoxy-benzophenon $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 4-Oxy-benzophenon mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (DOEBNER, STACKMANN, *B.* 10, 1970; D., *A.* 210, 251). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. Wenig löslich in Wasser, leicht in Äther, Benzol, Eisessig.

Kohlensäure-methylester-[4-benzoyl-phenylester], [4-Oxy-benzophenon]-O-carbonsäure-methylester $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen einer Lösung von [4-Oxy-benzoylchlorid]-O-carbonsäure-methylester in einem Gemisch von thiophenfreiem Benzol und trocknem CS_2 mit $AlCl_3$ (E. FISCHER, *B.* 42, 1017). — Prismen (aus Alkohol). F: 94—95° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Aceton, Essigester und Benzol; sehr leicht in heißem Alkohol. Siedende Natronlauge verseift zu 4-Oxy-benzophenon.

Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxime, 4-Oxy-benzophenon-oxime $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

a) ***anti-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxim, syn-4-Oxy-benzophenon-oxim*** (zur Bezeichnung vgl. HANTZSCH, *B.* 24, 3481) $C_{13}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \| \\ N \cdot OH \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben syn-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxim bei 4—5-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von 4-Oxy-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (SMITH, *B.* 24, 4040). Aus dem syn-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxim durch mehrstündiges Kochen in alkal. Lösung (S.). — Nadeln. F: 81°. Löslicher als syn-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxim. — Geht durch Schmelzen oder bei der Einw. von Salzsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur in syn.-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxim über. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absol. äther. Lösung des anti-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxims entsteht das Hydrochlorid des syn-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxims. Durch Behandeln mit PCl_5 in Äther erhält man vorwiegend 4-Benzamino-phenol.

anti-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim, syn-4-Methoxy-benzophenon-oxim, β-p-Methoxy-benzophenon-oxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben syn-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim aus 4-Methoxy-benzophenon und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (HANTZSCH, *B.* 24, 53, 56; vgl. SCHÄFER, *A.* 264, 159). — Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116° (H.). In organischen Lösungsmitteln leichter löslich als syn-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim (H.). — Wird in absol.-äther. Lösung durch HCl nicht gefällt (Unterschied vom syn-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim); bei der Einw. von PCl_5 entsteht glatt Benzoesäure-anisidid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (H.). Liefert sowohl mit Essigsäureanhydrid als auch mit Acetylchlorid das anti-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim-acetat (s. u.). — Hydrochlorid. *B.* Durch Eindunsten der mit HCl gesättigten äther. Lösung des anti-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxims im Exsiccator (H.). Hygroskopisch. Zersetzt sich bei 110°. Bildet mit Sodalösung das anti-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim zurück (H.).

anti-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim-benzyläther, syn-4-Methoxy-benzophenon-oximbenzyläther $C_{21}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen einer alkoh. Lösung von anti-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim mit Benzylchlorid in Gegenwart von Natriumäthylat (SCHÄFER, *A.* 264, 159). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 73—74°.

anti-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim-acetat, syn-4-Methoxy-benzophenon-oximacetat $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus anti-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch in der Hitze (HANTZSCH, *B.* 24, 54). — F: 52—53°.

b) ***syn-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxim, anti-4-Oxy-benzophenon-oxim*** $C_{13}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \| \\ HO \cdot N \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben anti-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxim bei 4—5-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung von 4-Oxy-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (SMITH, *B.* 24, 4040). Aus dem anti-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxim beim Schmelzen oder bei der Einw. von Salzsäure (S.). Das Hydrochlorid entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absol. äther. Lösung des anti-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxims (S.). — Prismen (aus Eisessig durch Wasser). F: 152° (S., *B.* 24, 4043). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Eisessig, Chloroform und Benzol. — Geht beim Kochen mit Natronlauge in anti-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxim über. Gibt beim Einleiten von HCl in die äther. Lösung das Hydrochlorid des syn-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxims (S. 161). Behandlung mit PCl_5 in Äther führt vorwiegend zu 4-Oxy-benzanilid $HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. Mit Acetylchlorid oder Acetanhydrid erhält man ein in Prismen krystallisierendes Acetylderivat, welches bei 141° unter Zersetzung schmilzt, sich leicht in Alkohol, weniger

leicht in Äther und Benzol löst und nach Lösen in Soda und Fällen mit Säuren syn-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxim zurückbildet. — Das Hydrochlorid bildet Krystalle, welche bei 135° unter Zersetzung schmelzen und mit Soda das syn-Phenyl-[4-oxy-phenyl]-ketoxim regenerieren.

syn-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim, anti-4-Methoxy-benzophenon-oxim, α-p-Methoxy-benzophenon-oxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben dem anti-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim (S. 160) aus 4-Methoxy-benzophenon und salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (HANTZSCH, *B.* **24**, 53, 56; vgl. SCHÄFER, *A.* **264**, 158). — Vierseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 137—138° (H.). — Liefert in absol. äther. Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoff eine Fällung des Hydrochlorids (s. u.) (H.). Wird in äther. Lösung durch PCl_5 unterhalb —10° in Anissäureanilid verwandelt; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht daneben Benzoesäure-anisidid. Liefert mit Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur glatt das syn-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim-acetat (s. u.), mit Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur ein Gemisch des syn- und anti-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim-acetats, beim Kochen nur das letztere (H.). — Das Hydrochlorid krystallisiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 123—124° und regeneriert mit Sodalösung das syn-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim (H.).

syn-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim-benzyläther, anti-4-Methoxy-benzophenon-oximbenzyläther $C_{21}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen einer alkoh. Lösung des syn-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxims mit Benzylchlorid in Gegenwart von Natriumäthylat (SCHÄFER, *A.* **264**, 159). — Flache Nadeln. F: 59—60,5°.

syn-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim-acetat, anti-4-Methoxy-benzophenon-oximacetat $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus syn-Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (HANTZSCH, *B.* **24**, 54). — F: 133—135°.

Phenyl-[3-chlor-4-oxy-phenyl]-keton, 3-Chlor-4-oxy-benzophenon $C_{13}H_9O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot OH$. *B.* Aus o-Chlor-phenol und Benzoylchlorid in Gegenwart von sublimiertem $FeCl_3$ (NENCKI, STOEBER, *B.* **30**, 1771). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 176° (N., ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien (N., ST.). Gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung (N., ST.). — Liefert bei 12-stdg. Kochen mit Äthylenbromid in Gegenwart von Natriumäthylatlösung 3-Chlor-4-[β-brom-äthoxy]-benzophenon (s. u.) und Äthylenglykol-bis-[2-chlor-4-benzoyl-phenyläther] (s. u.) (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3661).

Phenyl-[3-chlor-4-(β-brom-äthoxy)-phenyl]-keton, 3-Chlor-4-[β-brom-äthoxy]-benzophenon $C_{15}H_{12}O_2ClBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Neben Äthylenglykol-bis-[2-chlor-4-benzoyl-phenyläther] beim Kochen von 3-Chlor-4-oxy-benzophenon mit Äthylenbromid in Gegenwart von Natriumäthylatlösung (v. K., L., M., *B.* **40**, 3661). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 79—80°. Löslich in siedendem Alkohol. Unlöslich in Wasser und verd. Natronlauge.

Äthylenglykol-bis-[2-chlor-4-benzoyl-phenyläther] $C_{28}H_{20}O_4Cl_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot O \cdot CH_2-]_2$. *B.* Neben 3-Chlor-4-[β-brom-äthoxy]-benzophenon beim Kochen von 3-Chlor-4-oxy-benzophenon mit Äthylenbromid in Gegenwart von Natriumäthylatlösung (v. K., L., M., *B.* **40**, 3661). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 224—226°. Schwer löslich in heißem Alkohol. Unlöslich in Wasser und verd. Natronlauge.

[3-Chlor-phenyl]-[4-oxy-phenyl]-keton, 3′-Chlor-4-oxy-benzophenon $C_{13}H_9O_2Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung des 5′-Chlor-2′-amino-4-oxy-benzophenons mit Äthylnitrit (ZINCKE, SIEBERT, *B.* **39**, 1935). — Nädelchen (aus heißer 30%iger Essigsäure). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol; löslich in Alkalien. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach alkal. Lösung entsteht 3′-Chlor-4-oxy-benzhydrol.

Acetat $C_{15}H_{11}O_3Cl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3′-Chlor-4-oxy-benzophenon, Acetanhydrid und konz. Schwefelsäure (Z., S., *B.* **39**, 1935). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 108°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol.

Phenyl-[3-brom-4-oxy-phenyl]-keton, 3-Brom-4-oxy-benzophenon $C_{13}H_9O_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Aus 4 g 4-Oxy-benzophenon und 3,1 g Brom in Eisessig neben wenig 3.5-Dibrom-4-oxy-benzophenon (HANTZSCH, *B.* **39**, 3094). Aus Benzoylchlorid und o-Brom-phenol in Gegenwart von sublimiertem $FeCl_3$ (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3662). — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 180—181° (H.). Löst sich in Alkali mit gelber Farbe (H.). — Mit Äthylenbromid entstehen 3-Brom-4-[β-brom-äthoxy]-

benzophenon und Äthylenglykol-bis-[2-brom-4-benzoyl-phenyläther] (v. K., L., M.). — $KC_{13}H_8O_2Br$. Gelb (H.).

Phenyl-[3-brom-4-(β-brom-äthoxy)-phenyl]-keton, 3-Brom-4-[β-brom-äthoxy]-benzophenon $C_{15}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von Äthylenbromid und Natriumäthylatlösung auf 3-Brom-4-oxy-benzophenon (v. K., L., M., *B.* **40**, 3662). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 96—97°. Löslich in CS_2, wird durch Ligroin daraus gefällt.

Äthylenglykol-bis-[2-brom-4-benzoyl-phenyläther] $C_{28}H_{20}O_4Br_2 = [C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* In geringer Menge bei Einw. von Äthylenbromid auf 3-Brom-4-oxy-benzophenon neben 3-Brom-4-[β-brom-äthoxy]-benzophenon (s. o.) (v. K., L., M., *B.* **40**, 3663). — Nädelchen (aus Benzol). F: 229—230°. Leicht löslich in heißem Eisessig, heißem Benzol, unlöslich in Alkohol, CS_2.

[2-Brom-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton, 2'-Brom-4-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisol, o-Brom-benzoylchlorid und $AlCl_3$ (HEIDENREICH, *B.* **27**, 1455). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95—95,5°.

[2-Brom-phenyl]-[4-äthoxy-phenyl]-keton, 2'-Brom-4-äthoxy-benzophenon $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Brom-benzoylchlorid, Phenetol und $AlCl_3$ (H., *B.* **27**, 1454). — Grünliche Krystalle. F: 79°.

[2-Brom-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim, 2'-Brom-4-methoxy-benzophenon-oxim $C_{14}H_{12}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2'-Brom-4-methoxy-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und wenig Alkohol (H., *B.* **27**, 1455). — Nicht ganz rein erhalten. — Bei der Einw. von Natriumäthylat entsteht 3-[4-Methoxy-phenyl]-indoxazen (Syst. No. 4226).

[2-Brom-phenyl]-[4-äthoxy-phenyl]-ketoxim, 2'-Brom-4-äthoxy-benzophenon-oxim $C_{15}H_{14}O_2NBr = C_6H_4Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2'-Brom-4-äthoxy-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (H., *B.* **27**, 1454). — F: 161—163°. — Liefert mit Natriumäthylat 3-[4-Äthoxy-phenyl]-indoxazen (Syst. No. 4226).

[2-Brom-phenyl]-[2-brom-4-methoxy-phenyl]-keton, 2.2'-Dibrom-4-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus m-Brom-anisol, o-Brom-benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (DIELS, BUNZL, *B.* **38**, 1496). — Krystalle (aus Alkohol). F: 121°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Äther, Alkoholen, Eisessig.

Phenyl-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-keton, 3.5-Dibrom-4-oxy-benzophenon $C_{13}H_8O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Aus 4 g 4-Oxy-benzophenon und 6,2 g Brom in Eisessig (HANTZSCH, *B.* **39**, 3094). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152° (H.), 152—153° (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3662). Die Salze sind farblos (H.). — Gibt mit Äthylenbromid in Natriumäthylatlösung 3.5-Dibrom-4-[β-brom-äthoxy]-benzophenon neben geringen Mengen Äthylenglykol-bis-[2.6-dibrom-4-benzoyl-phenyläther] (v. K., L., M.). — $KC_{13}H_7O_2Br_2$ (H.).

Phenyl-[3.5-dibrom-4-(β-brom-äthoxy)-phenyl]-keton, 3.5-Dibrom-4-[β-brom-äthoxy]-benzophenon $C_{15}H_{11}O_2Br_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Einw. von Äthylenbromid und Natriumäthylatlösung auf 3.5-Dibrom-4-oxy-benzophenon (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3663). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 106—107°.

Äthylenglykol-bis-[2.6-dibrom-4-benzoyl-phenyläther] $C_{28}H_{18}O_4Br_4 = [C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_2-]_2$. *B.* In geringer Menge durch Einw. von Äthylenbromid und Natriumäthylatlösung auf 3.5-Dibrom-4-oxy-benzophenon (v. K., L., M., *B.* **40**, 3663). — Prismatische Nadeln. F: 217—218°. Leicht löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Alkohol.

[2-Nitro-phenyl]-[4-äthoxy-phenyl]-keton, 2'-Nitro-4-äthoxy-benzophenon $C_{15}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phenetol, 2-Nitro-benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 unter Kühlung (AUWERS, *B.* **36**, 3891). — Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 115°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, in den übrigen Lösungsmitteln meist leicht löslich.

[3-Nitro-phenyl]-[4-oxy-phenyl]-keton, 3'-Nitro-4-oxy-benzophenon $C_{13}H_9O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid auf Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ in CS_2 entsteht der Äthyläther des 3'-Nitro-4-oxy-benzophenons (S. 163), welcher durch Erhitzen in CS_2-Lösung mit $AlCl_3$ auf 60—70° zu 3'-Nitro-4-oxy-benzophenon verseift wird (AUWERS, *B.* **36**, 3891). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 173°; leicht löslich in warmem Alkohol, CS_2, Benzol und Chloroform, weniger in Ligroin (A., *B.* **36**, 3891). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A., *Ph. Ch.* **32**, 42.

Methyläther $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Die Verbindung mit $AlCl_3$ entsteht aus der Aluminiumchloridverbindung des 3-Nitro-benzoylchlorids und Anisol in CS_2 (BOESEKEN, *R.* **19**, 25). — $C_{14}H_{11}O_4N + AlCl_3$.

Äthyläther $C_{15}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* s. S. 162 bei 3'-Nitro-4-oxy-benzophenon. — Prismen (aus absol. Alkohol + Ligroin). F: 79—81°; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (AUWERS, *B.* **36**, 3891).

[4-Nitro-phenyl]-[4-oxy-phenyl]-keton, 4'-Nitro-4-oxy-benzophenon $C_{13}H_9O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Neben seinem Äthyläther und 4'-Nitro-2-oxy-benzophenon bei der Kondensation von 20 g 4-Nitro-benzoylchlorid und 13,2 g Phenetol in Gegenwart von 60 g $AlCl_3$ in 150 ccm CS_2 (AUWERS, *B.* **36**, 3896). Beim Verseifen seines Äthyläthers durch Kochen mit $AlCl_3$ in CS_2-Lösung oder Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 100—150° (A.). — Schwach gelbe Nadeln. Erweicht bei 182° und schmilzt bei 190—192°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, sehr wenig in Ligroin und Petroläther. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A. — Gibt mit CH_3I und Alkali den Methyläther (s. u.), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Acetat (s. u.). Durch aufeinanderfolgende Reduktion, Diazotierung und Verkochung der Diazoniumsalzlösung entsteht 4.4'-Dioxy-benzophenon.

Methyläther $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben wenig 4'-Nitro-4-oxy-benzophenon bei der Kondensation von 4-Nitro-benzoylchlorid und Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ (AUWERS, *B.* **36**, 3898). Aus 4'-Nitro-4-oxy-benzophenon mit Methyljodid und Alkali (A.). — Spitze Nädelchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 121° (A.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, sehr wenig in Ligroin und Petroläther (A.). — Gibt bei der Verseifung mit $AlCl_3$ 4'-Nitro-4-oxy-benzophenon (A.). Wird durch Reduktion, Diazotierung und Verkochung der Diazoniumsalzlösung in den Monomethyläther des 4.4'-Dioxy-benzophenons übergeführt (A.). — $C_{14}H_{11}O_4N + AlCl_3$ (BOESEKEN, *R.* **19**, 25).

Äthyläther $C_{15}H_{13}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei 4'-Nitro-4-oxy-benzophenon. — Gelbliche Nadeln. F: 112°; leicht oder ziemlich leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin und Petroläther (AUWERS, *B.* **36**, 3897). Wird beim Kochen mit $AlCl_3$ in CS_2-Lösung oder beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 100—150° zu 4'-Nitro-4-oxy-benzophenon verseift.

Acetat $C_{15}H_{11}O_5N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4'-Nitro-4-oxy-benzophenon mit Essigsäureanhydrid (AU., *B.* **36**, 3898). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Schwer löslich in kaltem Eisessig und Alkohol, sehr wenig in Äther, warmem Ligroin und Petroläther.

[6-Chlor-3-nitro-phenyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton, 6'-Chlor-3'-nitro-4-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{10}O_4NCl = O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man löst 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure und PCl_5 in Schwefelkohlenstoff und fügt nach beendigter Chlorwasserstoffentwicklung Anisol und Aluminiumchlorid hinzu (ULLMANN, ERNST, *B.* **39**, 307). — Nadeln (aus Benzol durch Ligroin). F: 105°. Leicht löslich in der Siedehitze in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin. — Beim Erhitzen mit Anilin auf 180° bei Gegenwart von K_2CO_3 entsteht 5'-Nitro-2'-anilino-4-methoxy-benzophenon.

Phenyl-[3.5-dinitro-4-oxy-phenyl]-keton, 3.5-Dinitro-4-oxy-benzophenon $C_{13}H_8O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (ULLMANN, *A.* **366**, 98). — Fast farblose Nadeln. F: 136°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Benzol, Alkohol und Eisessig. Löslich in verd. Alkalien mit gelber Farbe.

Phenyl-[4-äthylthio-phenyl]-keton, Äthyl-[4-benzoyl-phenyl]-sulfid, 4-Äthylthio-benzophenon $C_{15}H_{14}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Ein Gemisch von 1 Tl. Äthylphenyl-sulfid, 1 Tl. Benzoylchlorid und 2 Tln. CS_2 wird unter Kühlung, mit 1 Tl. $AlCl_3$ versetzt, stehen gelassen und schließlich 1 Stde. lang auf 35° erwärmt (AUWERS, BEGER, *B.* **27**, 1734). — Prismen (aus Alkohol). F: 82—83°. Leicht löslich in den meisten organischen Solvenzien, mäßig in kaltem Alkohol, schwer in Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und KOH in wäßr.-alkoh. Lösung im Wasserbade syn- und anti-4-Äthylthio-benzophenon-oxim (S. 164). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin im geschlossenen Rohr auf 120° erhält man N-[4-Äthylthio-phenyl]-benzamid $C_2H_5 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Phenyl-[4-phenylsulfon-phenyl]-keton, 4-Benzoyl-diphenylsulfon, p-Benzoyl-sulfobenzid, 4-Phenylsulfon-benzophenon $C_{19}H_{14}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* 10 g Diphenylsulfon-carbonsäure-(4)-chlorid werden im doppelten Gewicht Benzol gelöst und bei 70—75° mit 12—15 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt (NEWELL, *Am.* **20**, 310). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in Benzol und warmem Äther, sehr leicht in heißem Alkohol; unverändert löslich in konz. Salpetersäure oder Schwefelsäure. — Einw. von schmelzendem Kali: N.

Phenyl-[4-äthylthio-phenyl]-ketoxime, 4-Äthylthio-benzophenon-oxime.

a) ***anti-Phenyl-[4-äthylthio-phenyl]-ketoxim, syn-4-Äthylthio-benzophenon-oxim*** $C_{15}H_{15}ONS = \underset{N\cdot OH}{\overset{C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5}{\|}}$. *B.* Entsteht neben syn-Phenyl-[4-äthylthio-phenyl]-ketoxim (s. u.) beim Erwärmen von 1 Tl. 4-Äthylthio-benzophenon mit 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin und $2^1/_2$ Tln. KOH in wäßr. alkoh. Lösung im Wasserbade (AUWERS, BEGER, *B.* **27**, 1734). — Nadeln. F: 94—96°. Leichter löslich als das syn-Phenyl-[4-äthylthio-phenyl]-ketoxim. — Geht beim Erhitzen mit Alkohol oder Essigester im geschlossenen Rohr auf 100° teilweise in das stereoisomere Oxim über. Die Behandlung mit PCl_5 in äther. Lösung führt zu N-[4-Äthylthio-phenyl]-benzamid $C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$.

Acetat $C_{17}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Verreiben des anti-Phenyl-[4-äthylthio-phenyl]-ketoxims mit Essigsäureanhydrid in der Kälte (AU., B., *B.* **27**, 1736). — Nadeln (aus Alkohol). F: 58—60°.

b) ***syn-Phenyl-[4-äthylthio-phenyl]-ketoxim, anti-4-Äthylthio-benzophenon-oxim*** $C_{15}H_{15}ONS = \underset{HO\cdot N}{\overset{C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5}{\|}}$. *B.* Entsteht neben dem stereoisomeren Oxim (s. o.) beim Erwärmen von 1 Tl. 4-Äthylthio-benzophenon mit 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin und $2^1/_2$ Tln. KOH in wäßr.-alkoh. Lösung (AU., B., *B.* **27**, 1734). — Prismen (aus Essigester). F: 133—134°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen gebräuchlichen Solvenzien. — Geht bei mehrstündigem Erhitzen mit Alkohol oder Essigester im geschlossenen Rohr auf 100° teilweise in das stereoisomere Oxim über. Bei der Einw. von PCl_5 entsteht das Anilid der 4-Äthylthio-benzoesäure $C_2H_5\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$.

Acetat $C_{17}H_{17}O_2NS = C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Verreiben von syn-Phenyl-[4-äthylthio-phenyl]-ketoxim mit Essigsäureanhydrid in der Kälte (AU., B., *B.* **27**, 1736). — Prismen (aus heißem Alkohol). F: 99—100°.

Phenyl-[4-phenylsulfon-phenyl]-ketoxim, 4-Phenylsulfon-benzophenon-oxim $C_{19}H_{15}O_3NS = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Man löst 4-Phenylsulfon-benzophenon in heißem Alkohol, versetzt erst mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin, dann mit verd. Natronlauge, kocht 2 Stdn. und säuert an (NEWELL, *Am.* **20**, 314). — Blättchen (aus heißem Alkohol). F: 201°. Unlöslich in kaltem Wasser. — Spaltet sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in seine Komponenten.

In einem einzigen Falle wurde bei der Darstellung ein anscheinend stereoisomeres Oxim in Nadeln vom Schmelzpunkt 154° als Nebenprodukt erhalten.

4. ***1-[4-Oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), Benzochinon-(1.4)-[(4-oxy-phenyl)-methid], p-Chinon-[(4-oxy-phenyl)-methid]*** $C_{13}H_{10}O_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

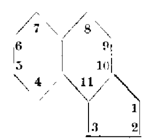
3.5-Dichlor-1-[3.5-dichlor-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2.6-Dichlor-benzochinon-(1.4)-[(3.5-dichlor-4-oxy-phenyl)-methid]-(4) $C_{13}H_6O_2Cl_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CH}{CCl:CH}>C:CH\cdot C_6H_2Cl_2\cdot OH$. *B.* Man versetzt die Lösung des 3.5.3'.5'.α-Pentachlor-4.4'-dioxy-diphenylmethans in Aceton mit Wasser oder schüttelt die mit 20 Tln. Benzin versetzte warme Lösung von 1 Tl. dieser Verbindung in 10 Tln. Benzol mit dem halben Vol. warmem Wasser (ZINCKE, BIRSCHEL, *A.* **362**, 234). — Rotes Pulver. Nicht ganz rein erhalten. Scheint 1 Mol. H_2O zu enthalten, welches nur schwierig und unvollständig bei 80—90° im Vakuum entweicht. Sintert gegen 200° und schmilzt bei ca. 220°. Wird am Licht gelblichweiß.

3.5-Dibrom-1-[3.5-dibrom-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2.6-Dibrom-benzochinon-(1.4)-[(3.5-dibrom-4-oxy-phenyl)-methid]-(4) $C_{13}H_6O_2Br_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:CH}{CBr:CH}>C:CH\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Beim Umrühren einer Lösung von 1—2 Tln. 3.5.3'.5'.α-Pentabrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan in 3 Tln. Aceton mit 1 Tl. Wasser bis zur Rotfärbung des Reaktionsproduktes oder beim Schütteln einer Lösung dieser Verbindung in Äther oder Benzol-Benzin mit Wasser (Z., B., *A.* **362**, 239). — Rotes Pulver. F: 205°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in Aceton. — Wird durch Eisessig-Bromwasserstoff in 3.5.3'.5'.α-Pentabrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan zurückverwandelt. Geht beim Erwärmen mit wäßr. Aceton in 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzhydrol über. Wird durch Methylalkohol in Methyl-[3.5.3'.5'-tetrabrom-4.4'-dioxy-benzhydryl]-äther (Bd. VI, S. 1136) übergeführt.

2.3.5-Tribrom-1-[2.3.5-tribrom-4-oxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), 2.3.5-Tribrom-benzochinon-(1.4)-[(2.3.5-tribrom-4-oxy-phenyl)-methid]-(1) $C_{13}H_4O_2Br_6$ = $OC<\substack{CBr:CH\\CBr:CBr}>C:CH\cdot C_6HBr_3\cdot OH$. *B.* Man löst 2.3.5.2'.3'.5'.*a*-Heptabrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan (Bd. VI, S. 997) in 3 Tln. Aceton und setzt 1 Tl. Wasser hinzu (ZINCKE, KRÜGENER, *A.* **330**, 62, 71). — Rote Nadeln. F: 245°. Etwas löslich in Aceton, schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Benzol. — Wird von Jodwasserstoff zu 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan reduziert. Liefert mit Chlorwasserstoff in Eisessig *a*-Chlor-2.3.5.2'.3'.5'-hexabrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan, mit Bromwasserstoff in Eisessig 2.3.5.2'.3'.5'.*a*-Heptabrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan. Geht mit wäßr. Aceton allmählich in 2.3.5.2'.3.'5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-benzhydrol (Bd. VI, S. 1136) über. Beim Erwärmen mit Methylalkohol entsteht Methyl-[2.3.5.2'.3'.5'-hexabrom-4.4' dioxy-benzhydryl]-äther. Beim Erwärmen mit Eisessig entsteht 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-dioxy-benzhydrylacetat. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure entsteht 2.3.5.2'.3'.5'-Hexabrom-4.4'-diacetoxy-benzhydrylacetat. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe.

Natriumsalz. *B.* Aus 2.3.5.2'.3'.5'.*a*-Heptabrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan in Acetonlösung mit Sodalösung (Z., K., *A.* **330**, 73). Blauviolette, grünglänzende Nadeln und Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Aceton mit tiefblauer Farbe. — Bariumsalz. Dunkelviolett, schwer löslich in Aceton.

5. ***8-Oxy-2-oxo-pentanthren-dihydrid*** bezw. ***2-Oxy-8-oxo-pentanthren-dihydrid*** $C_{13}H_{10}O_2$ (vgl. 2.8-Dioxy-pentanthren, Bd. VI, S. 1021, und 2.8-Dioxo-pentanthren-tetrahydrid, Bd. VII, S. 742). Bezifferung des Kohlenstoffskeletts s. in nebenstehender Formel.



9-Chlor-8-oxy-2-oxo-pentanthren-dihydrid bezw. **9-Chlor-2-oxy-8-oxo-pentanthren-dihydrid** $C_{13}H_9O_2Cl$. *B.* Durch Reduktion des 9-Chlor-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrids (Syst. No. 779) mit Jodwasserstoffsäure oder Zinkstaub in Eisessig (BERTHEIM, *B.* **34**, 1557). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 185°. — Liefert bei der Acetylierung 9-Chlor-2.8-diacetoxy-pentanthren (Bd. VI, S. 1021).

9-Brom-8-oxy-2-oxo-pentanthren-dihydrid bezw. **9-Brom-2-oxy-8-oxo-pentanthren-dihydrid** $C_{13}H_9O_2Br$. *B.* Durch Reduktion des in Eisessig gelösten 9-Brom-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrids (Syst. No. 779) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) oder mit Zinkstaub in Alkohol oder Eisessig (LIEBERMANN, LANSER, *B.* **34**, 1548). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 192° (Zers.). In konz. Schwefelsäure mit grüngelber Fluorescenz löslich. Die Lösung in wäßr. Alkalien beginnt erst allmählich zu fluorescieren. — Wird von Reduktionsmitteln nur langsam verändert unter Bildung bromfreier, amorpher, wahrscheinlich hochmolekularer Produkte. Liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 9-Brom-2.8-diacetoxy-pentanthren (Bd. VI, S. 1022).

Oxim $C_{13}H_{10}O_2NBr = HO\cdot C_{13}H_8Br:N\cdot OH$. *B.* Durch kurzes Aufkochen einer Lösung von 1 g der vorangehenden Verbindung in 25—30 ccm Alkohol mit einer konz. wäßr. Lösung von 1 g salzsaurem Hydroxylamin (LIEBERMANN, LANSER, *B.* **34**, 1549). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$.

1. ***4-Oxy-a-oxo-dibenzyl, [4-Oxy-phenyl]-benzyl-keton, p-Phenacetyl-phenol, 4-Oxy-desoxybenzoin*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Phenylessigsäure und Phenol mit Chlorzink bei 170—200° (WEISL, *M.* **26**, 984). Aus Phenylessigsäurechlorid und Phenol mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol bei 80° (W., *M.* **26**, 986). Durch Erhitzen von 4-Oxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(3) mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 180—200° (GLASSNER, *M.* **28**, 285). — Gelbrötliche, federartige Krystalle (aus heißem Wasser). F: 142° (korr.) (W.). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in ca. 150 Tln. heißem Wasser, leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Alkalien (W.). — Durch vorsichtige Oxydation mit CrO_3 in viel Eisessig entsteht 4-Oxy-benzil (W.). Mit Natriumamalgam in wäßr. Alkohol erhält man eine in Blättchen vom Schmelzpunkt 165° (korr.) krystallisierende Verbindung (W.). Beim Kochen mit 70%iger wäßr. Kalilauge entstehen Toluol und 4-Oxy-benzoesäure (W.). Mit Brom in Eisessig entsteht ms-Brom-4-oxy-desoxybenzoin, mit Jod in Boraxlösung ms-Jod-4-oxy-desoxybenzoin (W.).

[4-Methoxy-phenyl]-benzyl-keton, p-Phenacetyl-anisol, 4-Methoxy-desoxybenzoin $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von $AlCl_3$ in ein Gemenge von 4 g Anisol und einer Lösung von 5 g Phenylessigsäurechlorid in 20 g CS_2 (NEY, *B.* **21**, 2450). Bei der Reduktion des 4-Methoxy-benzil-α'-monoxims $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ in methylalkoholischem Kali mit Zinkstaub und Natronlauge (MEISENHEIMER, JOCHELSON, *A.* **355**, 291). Beim Erwärmen des 4-Methoxy-benzil-α-dimethylacetal-α'-oxims $C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ mit Zinkstaub und Eisessig (M., J.). — Farblose, leicht lösliche Nadeln (aus Methylalkohol). F: 76° (N.), 77—78° (M., J.). Kp: 360° (N.). — Liefert beim Erwärmen mit Methylhalogenid und Natriumalkoholat 4-Methoxy-ms-methyl-desoxybenzoin; analoge Verbindungen entstehen mit Äthyl- und Benzylhalogenid (N.). Mit Thiophosgen und Natriumäthylat in der Wärme entsteht das Desaurin

$$\overset{CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO}{C_6H_5}\!>\!C:C\!<\!\overset{S}{\underset{S}{}}\!>\!C:C\!<\!\overset{CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}{C_6H_5}$$ (Syst. No. 2842) (N.).

[4-Acetoxy-phenyl]-benzyl-keton, 4-Acetoxy-desoxybenzoin $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-desoxybenzoin mit Essigsäureanhydrid (WEISL, *M.* **26**, 988). — Gelblichweiße Täfelchen. F: 82° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther.

[4-Oxy-phenyl]-benzyl-ketoxim, 4-Oxy-desoxybenzoin-oxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 4-Oxy-desoxybenzoin mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wäßr.-alkoh. Lösung (WEISL, *M.* **26**, 990). — Gelblichweiße Krystalle. F: 85° (korr.). Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, löslich in Eisessig und Äther.]

[4-Methoxy-phenyl]-benzyl-ketoxim, 4-Methoxy-desoxybenzoin-oxim $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 4-Methoxy-desoxybenzoin mit Hydroxylaminlösung (NEY, *B.* **21**, 2451). — F: 111°.

[4-Oxy-phenyl]-[α-brom-benzyl]-keton, ms-Brom-4-oxy-desoxybenzoin $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-desoxybenzoin und Brom in Eisessig bei 80° (WEISL, *M.* **26**, 997). — Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: 108° (korr.). — Gibt in Alkohol mit $AgNO_3$ Bromsilber.

Methyläther $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-desoxybenzoin mit der berechneten Menge Brom in absol.-äther. Lösung (MEISENHEIMER, JOCHELSON, *A.* **355**, 292). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 73—74°. Leicht löslich. — Gibt in alkoh. Lösung mit Sodalösung 4-Methoxy-benzoin.

x.x-Dibrom-4-oxy-desoxybenzoin $C_{14}H_{10}O_2Br_2$. *B.* Aus 4-Oxy-desoxybenzoincarbonsäure-(3) und 7,5 At.-Gew. Brom in Eisessig (GLASSNER, *M.* **28**, 291). — Prismen mit 1 Mol. Wasser (aus Alkohol). Monoklin-prismatisch (HLAWATSCH, *M.* **28**, 294; *Z. Kr.* **42**, 594; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 198). F: 138—142°; leicht löslich in Alkohol, CS_2 und Benzol, fast unlöslich in Wasser (G.). — $NH_4C_{14}H_9O_2Br$ (G.). — Natriumsalz. Haarförmige Nadeln (G.). — Silbersalz. Nadeln (G.). — Bariumsalz. Täfelchen (G.).

[4-Oxy-phenyl]-[α-jod-benzyl]-keton, ms-Jod-4-oxy-desoxybenzoin $C_{14}H_{11}O_2I = C_6H_5\cdot CHI\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-desoxybenzoin in siedender Boraxlösung und Jod in Jodkaliumlösung (WEISL, *M.* **26**, 998). — Glänzende rosa Nadeln. F: 195° (korr.). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Eisessig, Äther und warmem Alkohol. — Gibt mit Silbernitrat Jodsilber.

2. ***4'-Oxy-α-oxo-dibenzyl, Phenyl-[4-oxy-benzyl]-keton, 4'-Oxy-desoxybenzoin, p-Phenacyl-phenol*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man löst 2 g salzsaures 4'-Amino-desoxybenzoin unter Zusatz von etwas Schwefelsäure in 700—800 ccm heißem Wasser, tröpfelt zu der kochenden Flüssigkeit eine verd. Lösung von 0,6 g $NaNO_2$ hinzu und kocht eine halbe Stunde (NEY, *B.* **21**, 2449). — Schuppen (aus Wasser). F: 129°. Löslich in Natronlauge. — $NaC_{14}H_{11}O_2$. Nadeln (aus Wasser).

Phenyl-[4-acetoxy-benzyl]-keton, 4'-Acetoxy-desoxybenzoin $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4'-Oxy-desoxybenzoin mit Acetylchlorid (NEY, *B.* **21**, 2450). — Silberglänzende Blättchen. F: 87°. — Liefert mit Thiophosgen bei Gegenwart von Natriumäthylat das Desaurin

$$\overset{C_6H_5\cdot CO}{CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4}\!>\!C:C\!<\!\overset{S}{\underset{S}{}}\!>\!C:C\!<\!\overset{CO\cdot C_6H_5}{C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$$ (Syst. No. 2842).

3. ***α'-Oxy-α-oxo-dibenzyl, Phenyl-[α-oxy-benzyl]-keton, Benzoin*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$. Stellungsbezeichnung in den von „Benzoin" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

$$\langle 3'\,2'\,4'\,1'\,5'\,6' \rangle\overset{ms}{C}H(OH)\cdot CO-\langle 2\,3\,1\,4\,6\,5 \rangle$$

a) ***In Aceton linksdrehendes Benzoin, l-Benzoin*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man trägt langsam 8 g l-Mandelsäure-amid in die Lösung von 7,5 g Magnesium in 50 g Brombenzol und 150 ccm Äther ein, kocht 6 Stdn. lang und zersetzt das Produkt mit Eis und verd. Schwefelsäure (Mc Kenzie, Wren, *Soc.* **93**, 313; W., *Soc.* **95**, 1597). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 131—132,5° (Mc K., W.). Leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol und heißem Methylalkohol (Mc K., W.). $[\alpha]_D^{12}$: —117,5° (in Aceton; c = 1,2508) (Mc K., W.). — Gibt bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure Benzil (Mc K., W.). Wird durch Kochen mit alkoh. Kali oder Stehenlassen mit Natriumäthylatlösung in inaktives Benzoin übergeführt (W.). Liefert bei der Einw. von alkoh. Chlorwasserstoff bei 30—40° den Äthyläther, bei der Einw. von Benzoylchlorid bei 195° das Benzoat des inaktiven Benzoins (W.). Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf 100° inaktives ms-Anilino-desoxybenzoin (W.). Liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat auf 100° [l-Benzoin]-carbanilat $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1625) (W.).

[l-Benzoin]-methyläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus l-Benzoin, CH_3I und Ag_2O in kochendem Aceton (Wren, *Soc.* **95**, 1584). — Rechtwinklige Prismen (aus Petroläther). F: 53—54°. Sehr wenig löslich in kaltem Petroläther, sonst meist leicht löslich. $[\alpha]_D^{12}$: —88,2° (in Chloroform; c = 2,1108); $[\alpha]_D^{11}$: —94,3° (in Alkohol; c = 0,5860); $[\alpha]_D^{11,5}$: + 147,8° (in Heptan; c = 0,5648); $[\alpha]_D^{15}$: + 50,9° (in Benzol; c = 0,6428). — Wird durch kaltes alkoh. Kali oder durch Natriumäthylatlösung rasch racemisiert (W., *Soc.* **95**, 1598).

[l-Benzoin]-acetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von l-Benzoin mit Acetylchlorid auf 40—50° und schließlich auf 100° (Wren, *Soc.* **95**, 1585). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). Leicht löslich in kaltem Äther, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig, heißem Petroläther, schwer in kaltem Petroläther. $[\alpha]_D^{14}$: —217,7° (in Chloroform; c = 1,0116).

[l-Benzoin]-oxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei l-stdg. Kochen von l-Benzoin mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumhydroxyd in verd. Alkohol (Wren, *Soc.* **95**, 1587). — Weißes amorphes Pulver. F: 163,5—164,5° (W.). Schwer löslich in siedendem Benzol (W.). $[\alpha]_D^{24}$: —3,2° (in Chloroform; c = 0,8576); $[\alpha]_D^{21}$: + 4,4° (in Alkohol; c = 0,9648); $[\alpha]_D^{23,3}$: + 37,0 (in Benzoesäureäthylester; c = 0,4724). Zeigt in Aceton, Acetophenon und Benzaldehyd Mutarotation (W.). — Wird durch konz. Schwefelsäure in 1-Oxy-2-phenyl-indol $C_6H_4 < \genfrac{}{}{0pt}{}{N(OH)}{CH} > C \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3088) (W.; vgl. E. Fischer, *B.* **29**, 2062; Angeli, Angelico, *R. A. L.* [5] **13** I, 256; **15** II, 762) verwandelt. Bei der Spaltung durch konz. Salzsäure und Formaldehyd entsteht wieder l-Benzoin (W.).

[l-Benzoin]-oximacetat $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [l-Benzoin]-oxim und überschüssigem Essigsäureanhydrid (Wren, *Soc.* **95**, 1601). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 86,5—87°. Das vielleicht partiell racemisierte Präparat zeigte $[\alpha]_D^{15}$: —25,5° (in Benzol; c = 0,648).

b) ***In Aceton rechtsdrehendes Benzoin, d-Benzoin*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus d-Mandelsäure-amid und Phenylmagnesiumbromid, wie bei l-Benzoin (s. o.) (Wren, *Soc.* **95**, 1584). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 131—132,5°. $[\alpha]_D^{11,5}$: + 120,5° (in Aceton; c = 0,4128). — Konz. Salpetersäure oxydiert zu Benzil.

c) ***Inaktives Benzoin, dl-Benzoin*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Bildung.

Dibenzyläther zerfällt beim Sieden über Natrium in Toluol und Benzaldehyd, welcher teilweise zu Benzoesäure oxydiert, teilweise zu Benzoin polymerisiert wird (Oddo, *G.* **31** I, 367). Benzaldehyd kondensiert sich in Gegenwart geringer Mengen Kaliumcyanid in wäßr. oder wäßr.-alkoh. Lösung zu Benzoin (Zinin, *A.* **34**, 186; Zincke, *A.* **198**, 150 Anm.; vgl. Stange, *Buchners Repertorium für die Pharmazie* **16**, 93 [1824]; Robiquet, Boutron-Charlard, *A. ch.* [2] **44**, 372; Wöhler, Liebig, *A.* **3**, 276; Laurent, *A. ch.* [2] **59**, 401; **66**, 193; *A.* **17**, 91; *Berzelius' Jahresber.* **16**, 246). Auch bei der Einw. von wenig gepulvertem Kaliumcyanid auf Benzaldehyd, der auf 150° erhitzt wurde, entsteht Benzoin (Smith, *Am.* **22**, 253). Zur Theorie der Bildung von Benzoin aus Benzaldehyd und KCN vgl.: Nef, *A.* **287**, 342 Anm.; **298**, 312; Lapworth, *Soc.* **83**, 1004; Bredig, Stern, *Z. El. Ch.* **10**, 582; St., *Ph. Ch.* **50**, 513. Benzoin entsteht in geringer Menge durch Einw. von Natrium auf Benzoesäureäthylester in Äther (Wahl, *C. r.* **147**, 73; *Bl.* [4] **3**, 947). Durch langsames Eintragen von 5 g dl-Mandelsäure-amid in die Lösung von 4,7 g Magnesium in 40 g Jodbenzol und 75 ccm Äther, 8-stdg. Kochen und Zersetzung des Produktes mit Eis und verd. Schwefelsäure (Mc Kenzie, Wren, *Soc.* **93**, 311). Beim Stehenlassen von dl-Mandelsäurenitril mit

Benzaldehyd in Gegenwart von Tripropylamin (LAPWORTH, *Soc.* **83**, 1004). Bei der Oxydation von Hydrobenzoin mit Salpetersäure (D: 1,36—1,4) (ZININ, *A.* **123**, 128; ZINCKE, *A.* **198**, 123; AUWERS, *B.* **24**, 1777), oder mit roter rauchender Salpetersäure, welche mit dem gleichen Vol. Eisessig verdünnt wurde (AU.). Bei der Oxydation von Isohydrobenzoin mit Salpetersäure (D: 1,4) bei gewöhnlicher Temperatur (AU.; vgl. ZINCKE, *A.* **198**, 126), oder mit roter rauchender Salpetersäure, welche mit dem gleichen Vol. Eisessig verdünnt wurde (AU.). Bei der Reduktion von Benzil durch Kochen mit Eisen und Essigsäure (ZININ, *A.* **119**, 177), durch vorsichtige Behandlung der warmen alkoh. Lösung mit Zink und Salzsäure (ZININ, *A.* **119**, 177, 180), durch Kochen mit Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (APITZSCH, *B.* **40**, 1803), durch Einw. von hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in alkoh. Lösung (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3564), durch Erhitzen mit alkoh. Kaliumsulfhydratlösung in geschlossenem Rohr auf 120° (neben Desoxybenzoin) (JENA, *A.* **155**, 87). Durch Erwärmen von Benzil mit Zinkdiäthyl im Wasserbade und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser und Salzsäure (DELACRE, *Bull. de l'Acad. Roy. Belgique* [3] **26**, 269; *B.* **27** Ref., 84). Durch elektrolytische Reduktion von Benzil in alkoholisch-schwefelsaurer oder alkoholisch-salzsaurer Lösung (JAMES, *Am. Soc.* **21**, 908).

Darstellung.

Man mischt 10 g Benzaldehyd mit 20 g Alkohol, versetzt mit einer Lösung von 2 g KCN in 5 ccm Wasser und kocht 1 Stde. am Rückflußkühler; beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisiert das Benzoin aus; es wird aus wenig Alkohol umkrystallisiert (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 285). — Man erhitzt 200 g reinen (blausäurefreien) Benzaldehyd mit der Lösung von 20 g 94—95°/₀igem KCN in 800 g 50°/₀igem Alkohol kurze Zeit am Rückflußkühler und läßt erkalten; das ausgeschiedene Benzoin wird abgesogen und das Filtrat abermals mit etwas KCN erhitzt (ZINCKE, *A.* **198**, 151 Anm.).

Physikalische Eigenschaften.

Sechsseitige Säulen (aus Alkohol). Monoklin (KEITH, *Z. Kr.* **19**, 296; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 187, 199). F: 137° (JENA, LIMPRICHT, *A.* **155**, 89), 132,5—133,5° (MC KENZIE, WREN, *Soc.* **93**, 311), 129—130° (DELACRE, *Bull. de l'Acad. Roy. Belgique* [3] **26**, 270; *B.* **27** Ref., 34). Krystallisationsgeschwindigkeit der unterkühlten Schmelze: BOGOJAWLENSKI, Ж. **30**, 1050; *Ph. Ch.* **27**, 595. Kp_{768}: 343—344° (DEL.); Kp_{12}: ca. 194° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 1326). Benzoin ist in kaltem Wasser unlöslich; es löst sich sehr wenig in kochendem Wasser, in kochendem Alkohol viel leichter als in kaltem (WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 277). Wenig löslich in Äther (ZININ, *A.* **123**, 129). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 692. Erstarrungspunkte der Gemische von Benzoin und Benzil: VANSTONE, *Soc.* **95**, 600.

Chemisches Verhalten.

Benzoin wird, in alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr dem Sonnenlicht ausgesetzt, teilweise in Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin übergeführt (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [5] **10** I, 100; *B.* **34**, 1539). Benzoin erleidet beim Erhitzen auf Temperaturen, welche in der Nähe seines Siedepunktes liegen, eine geringe Zersetzung (ZININ, *B.* **6**, 1207; JENA, LIMPRICHT, *A.* **155**, 89; KNOEVENAGEL, TOMASZEWSKI, *B.* **36**, 2829). Bei dreimal wiederholter Destillation wurde ein Gemisch erhalten, welches hauptsächlich aus Benzaldehyd, Benzil, Desoxybenzoin und Wasser bestand (ZININ, *B.* **6**, 1207). Bei 10-stdg. Erhitzen in geschlossenem Rohr auf 280° erfolgt Zersetzung unter Bildung von CO, CO_2, Diphenylmethan, Benzaldehyd, Desoxybenzoin und Benzil (ENGLER, GRIMM, *B.* **30**, 2923). Beim Leiten von Benzoindämpfen durch eine glühende Röhre erhielt ZININ (*B.* **6**, 1207) Benzaldehyd, Desoxybenzoin, Benzil und Wasser. JENA, LIMPRICHT (*A.* **155**, 90) beobachteten beim Leiten von Benzoindämpfen durch mit Bimsstein gefüllte rotglühende Röhre die Bildung von CO und Benzol. Beim Erhitzen des Benzoins in Gegenwart von Platin- oder Palladiummohr auf höhere Temperaturen in einer CO_2-Atmosphäre wurden beobachtet: Wasserstoff, Kohlenoxyd, Benzol, Benzophenon, Benzil, außerdem in geringeren Mengen Wasser, Benzaldehyd, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Benzoesäure; vielleicht entstehen auch in sehr geringen Mengen Hydrobenzoin und Isohydrobenzoin (KN., ARNDTS, *B.* **35**, 1985 Anm.; KN., To., *B.* **36**, 2829). Über den Verlauf der Zersetzung des Benzoins beim Erhitzen mit verschiedenen Katalysatoren vgl. ferner KN., To., *B.* **36**, 2833. Einw. der dunkeln elektrischen Entladung in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 677. — Benzoin wird durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Schwefelsäure nur wenig angegriffen unter Bildung geringer Mengen Benzoesäure (PASTUREAU, *Bl.* [4] **5**, 229). Beim Einleiten von Chlor in geschmolzenes Benzoin (LAURENT, *A. ch.* [2] **59**, 402; *A.* **17**, 88; *Berzelius' Jahresber.* **16**, 248), oder bei der Einw. von Brom auf Benzoin in Eisessig (BILTZ, *B.* **41**, 1762) entsteht Benzil. Auch beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure (ZININ, *A.* **34**, 188) oder bei der Einw. von konz. oder

rauchender Schwefelsäure (ZININ, *J.* **1880**, 613) entsteht Benzil. Chromsäuregemisch oder Kaliumpermanganatlösung reagieren unter Bildung von Benzaldehyd und Benzoesäure (ZINCKE, *B.* **4**, 839). Benzoindampf, über erhitztes Bleioxyd geleitet, liefert Benzil und Benzophenon (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* **16**, 502). Benzoin reduziert schon in der Kälte FEHLINGsche Lösung (E. FISCHER, *A.* **211**, 215 Anm.). Versuche zur quantitativen Bestimmung von Benzoin neben Benzaldehyd mittels FEHLINGscher Lösung: STERN, *Ph. Ch.* **50**, 515. Benzoin liefert bei der elektrolytischen Oxydation in alkoh. Natronlauge Benzoesäure und teerige Produkte (JAMES, *Am. Soc.* **21**, 893), in alkoh. Schwefelsäure Benzoesäure, Benzoesäureäthylester und Teer (J., *Am. Soc.* **21**, 896), in alkoh. Salzsäure je nach den Versuchsbedingungen Benzoesäure und Benzil oder Benzil allein (J., *Am. Soc.* **21**, 897). Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in Aceton in Gegenwart von verd. Schwefelsäure Benzil, Benzaldehyd, Benzoesäure und Teer (LAW, *Soc.* **89**, 1440). — Benzoin wird durch Wasserstoff in Gegenwart von Nickel zu Dibenzyl reduziert (IPATJEW, Ж. **38**, 86; *C.* **1906** II, 87; SABATIER, MAILHE, *C. r.* **145**, 1126; *A. ch.* [8] **16**, 86). Auch beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 180° wird Dibenzyl gebildet (WISLICENUS, GOLDENBERG, *B.* **7**, 286; *A.* **174**, 335). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser oder wäßr. Alkohol entstehen Hydrobenzoin (GRIMAUX, *B.* **2**, 281; FORST, ZINCKE, *A.* **182**, 259) und sehr geringe Mengen Isohydrobenzoin (BREUER, ZINCKE, *A.* **198**, 151). Läßt man Natriumamalgam auf eine Lösung von Benzoin in feuchtem Äther einwirken, während man die Flüssigkeit durch einen CO_2-Strom neutral hält, so erhält man ebenfalls Hydrobenzoin und Spuren Isohydrobenzoin (IRVINE, WEIR, *Soc.* **91**, 1390). Über Einw. von Natriumamalgam auf eine sauer gehaltene Lösung von Benzoin vgl. WIS., GO., *B.* **7**, 287; *A.* **174**, 333; SAGUMENNY, Ж. **7**, 47; *B.* **7**, 1651; BR., ZINCKE, *A.* **198**, 153. Bei der Destillation von Benzoin mit Zinkstaub im CO_2-Strom wird Desoxybenzoin, im Wasserstoffstrom Stilben als Hauptprodukt gebildet (IR., WE., *Soc.* **91**, 1388; vgl. JENA, LIMPRICHT, *A.*, **155**, 90). Beim Behandeln von Benzoin mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung entsteht Desoxybenzoin (ZININ, *A.* **119**, 180; **126**, 218); daneben wurden erhalten: Phenylbenzylcarbinol (WIS., GO., *A.* **174**, 332), α-Desoxybenzoinpinakon $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot C(C_6H_5)(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 1059) (SAGUMENNY, Ж. **7** 46; *B.* **7**, 1651) und Hydrobenzoin (V. MEYER, OELKERS, *B.* **21**, 1296). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig entstehen α- und β-Desoxybenzoinpinakon, Desoxybenzoin und Stilben (WISLICENUS, BLANK, *A.* **248**, 5). Mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure erhält man dieselben Produkte, nur ist die Menge des Stilbens eine größere und nebenbei wird etwas Hydrobenzoin gebildet (WIS., BL., *A.* **248**, 14). Benzoin wird beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Zinnsalz und Salzsäure (D: 1,17) nicht angegriffen (KLAGES, *B.* **39**, 2356; APITZSCH, *B.* **40**, 1803). Gibt bei der elektrolytischen Reduktion in wäßr.-alkoh. Natronlauge Benzoinpinakon $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 1183) (KAUFMANN, *Z. El. Ch.* **4**, 463; vgl. dazu auch JAMES, *Am. Soc.* **21**, 900). Zur elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung vgl. auch: LAW, *Soc.* **89**, 1526. — Benzoin liefert bei gelindem Erwärmen mit Thionylchlorid ms-Chlor-desoxybenzoin (SCHROETER, *B.* **42**, 2348). Mit PCl_5 entsteht ms-Dichlor-desoxybenzoin $C_6H_5\cdot CCl_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ und wenig des hochschmelzenden α.α'-Dichlor-stilbens $C_6H_5\cdot CCl{:}CCl\cdot C_6H_5$ (Bd. V, S. 634) (REDSKO, Ж. **21**, 427; *B.* **22** Ref., 760). Beim Eintragen von Benzoin in Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung erhält man 4-Nitro-benzil (ZININ, *A. Spl.* **3**, 154; vgl. auch HAUSMANN, *B.* **23**, 532). Über Einw. von Salpetersäure s. auch S. **168**. Benzoin verwandelt sich bei 7—8-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° in ein Gemenge von Tetraphenylfuran (Syst. No. 2377), Benzil und einem Öl (ZININ, *Z.* **1867**, 313; vgl. MAGNANINI, ANGELI, *B.* **22**, 853; *G.* **19**, 272). Beim Digerieren mit verd. Schwefelsäure wird cis-Dibenzoylstilben (Bd. VII, S. 843) gebildet (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* **4**, 338; vgl. jedoch KLINGEMANN, *A.* **269**, 115 Anm.). Beim Erhitzen mit 5%iger Schwefelsäure auf höhere Temperatur in zugeschmolzenen Röhren entstehen Benzil und wenig Tetraphenylfuran (ZININ, *J.* **1880**, 613; vgl. LIM., SCHW., *B.* **4**, 338). Über Einw. von konz. Schwefelsäure s. S. 168. — Benzoin bleibt beim Erwärmen mit (bis zu 30%iger) Kalilauge auf 100° unter Luftabschluß unverändert (KNOEVENAGEL, ARNDTS, *B.* **35**, 1982; vgl. auch KLINGER, *B.* **19**, 1868). Beim Erhitzen mit 5%iger Kalilauge im Sauerstoffstrom entsteht Benzil, welches schließlich in Benzilsäure übergeht, und etwas Benzoesäure (KLI., *B.* **19**, 1868). Beim Erhitzen mit 60—80%iger Kalilauge erfolgt, auch unter Luftabschluß, Bildung von Benzylalkohol und Benzoesäure; bei längerer Einw. des Alkalis oder höheren Temperaturen entsteht auf Kosten des Benzylalkohols daneben Phenyl-benzyl-carbinol und Hydrobenzoin, sowie eine bei 100° schmelzende Verbindung $C_{18}H_{18}O_2$ (KN., AR., *B.* **35**, 1983). Einw. von alkoh. Alkalien s. S. **170**. Bei 6-stdg. Erhitzen von Benzoin mit festem Ätzkali auf 240—250° entstehen Benzoesäure, Benzilsäure, Desoxybenzoin, Benzhydrol, ms-Benzyl-desoxybenzoin und geringe Mengen Benzylalkohol (KN., AR., *B.* **35**, 1989; vgl. WÖHLER, LIEBIG, *A.* **3**, 279). Beim Glühen von Benzoin mit Natronkalk wird Benzol gebildet (JENA, LIMPRICHT, *A.* **155**, 90). — Benzoin liefert beim Erhitzen mit überschüssigem alkoh. Ammoniak in geschlossenem Rohr auf 100° Benzoinam $C_{28}H_{24}ON_2$ (s. S. 174), Benzoinidam $C_{28}H_{23}O_2N$ (?) (S. **174**), Tetra-

phenylpyrazin (Syst. No. 3497) und Lophin (2.4.5-Triphenyl-glyoxalin) (Syst. No. 3492) (JAPP, WILSON, *Soc.* **49**, 825; vgl. LAURENT, *J. pr.* [1] **36**, 5; *Berzelius' Jahresber.* **26**, 667; ERDMANN, *A.* **135**, 182). Auch beim Erhitzen mit Säureamiden (Acetamid, Oxamid, Malonamid usw.) und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 200° erhält man Tetraphenylpyrazin und ein Gemisch von Benzoinam und Benzoinidam; beim Erhitzen mit Benzamid auf 250—265° wurde neben Tetraphenylpyrazin Lophin erhalten (SEAL, *Am. Soc.* **18**, 103). Beim Erhitzen mit Ammoniumformiat (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 333) oder mit Ammoniumacetat (J., WI., *Soc.* **49**, 829) entsteht als Hauptprodukt Tetraphenylpyrazin. Mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkali entstehen α-Benzoinoxim (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* **16**, 504; GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* **20**, 492) und β-Benzoinoxim (WERNER, *B.* **23**, 2334; WE., DETSCHEFF, *B.* **38**, 73). Beim Erwärmen mit Hydrazinhydrat entsteht Benzoinhydrazon $C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] **52**, 124). Nach wochenlangem Stehen von Benzoin mit Hydrazinhydrat wurde einmal Benzoinazin $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5):N\cdot N:C(C_6H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ erhalten (CU., BL., *J. pr.* [2] **52**, 132).

Bei der Behandlung einer Lösung von Benzoin und Methyljodid in Aceton mit Ag_2O entsteht Benzoinmethyläther (IRVINE, WEIR, *Soc.* **91**, 1391). Analog erhält man den Benzoinäthyläther aus Benzoin mit Äthyljodid und Ag_2O (LANDER, *Soc.* **77**, 733), vorteilhaft unter Zusatz von Äther (IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **93**, 1609). Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf die methylalkoholische Lösung von Benzoin wird als Hauptprodukt Benzoinmethyläther gebildet (E. FISCHER, *B.* **26**, 2413); daneben entstehen eine Verbindung $C_{29}H_{24}O_3$ (S. 173) und eine Verbindung $C_{30}H_{28}O_4$ (S. 173) (I., W., *Soc.* **91**, 1391; I., MC N., *Soc.* **93**, 954). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äthylalkoholische Lösung entsteht Benzoinäthyläther (E. F., *B.* **26**, 2415; I., MC N., *Soc.* **93**, 1601, 1604). Über Einw. von alkoh. Ammoniak s. S. 169. Beim Erhitzen von 8 g Benzoin mit einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm 92%igem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150—160° wurden erhalten: Benzoinäthyläther, Hydrobenzoin, Isohydrobenzoin, deren dimolekulare Anhydride (Syst. No. 2684), Benzoesäure, Benzilsäure und Benzylalkohol (GARNER, *Am.* **32**, 590); beim Erhitzen von 15 g Benzoin, gelöst in 225 ccm absol. Alkohol, mit einer Lösung von 1,8 g Natrium in 175 ccm absol. Alkohol am Rückflußkühler wurden erhalten: Hydrobenzoin, Isohydrobenzoin, deren dimolekulare Anhydride, Benzoesäure und 5-Oxy-2.3-diphenyl-2-benzoyl-furantetrahydrid (Syst. No. 2518) (GARNER, *Am.* **32**, 592; vgl. JENA, LIMPRICHT, *A.* **155**, 96; vgl. ferner I., MC N., *Soc.* **93**, 1605). Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Benzoin und Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temperatur in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht eine Verbindung $NaC_{28}H_{23}O_4$ (s. S. 174) (MEISENHEIMER, *B.* **38**, 875; vgl. PÄPCKE, *B.* **21**, 1335; GA., *Am.* **32**, 588). Über Einw. von alkoh. Kali auf Benzoin vgl. ZININ, *J. pr.* [1] **98**, 495; *Z.* **1866**, 343; JENA, LIM., *A.* **155**, 93; LIM., SCHWANERT, *B.* **4**, 335. Beim Erhitzen von Benzoin mit Äthylalkohol und etwas Blausäure im geschlossenen Rohr auf 200° erfolgt Zersetzung in Benzaldehyd und Benzoesäureäthylester (MICHAEL, PALMER, *Am.* **7**, 193). Durch Einw. von Chlorwasserstoff oder Zinkchlorid auf ein Gemisch von Benzoin und überschüssigem Äthylmercaptan erhielt LLAGUET (*Bl.* [3] **23**, 507) Benzoin-diäthylmercaptol $C_6H_5\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ (S. 177); dagegen erhielt POSNER (*B.* **33**, 2989; **35**, 506) bei der Einw. von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid auf ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Benzoin und 4 Mol.-Gew. Äthylmercaptan in Essigsäure α.α'-Bis-äthylthio-stilben $C_6H_5\cdot C(S\cdot C_2H_5):C(S\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$ (Bd. VI, S. 1026). Beim Erhitzen von Benzoin mit Phenol und 73%iger Schwefelsäure auf 120—150° entsteht p-Desyl-phenol $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$ (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1037; vgl. JA., WADSWORTH, *Soc.* **57**, 965). Beim Erhitzen mit Thymol und 73%iger Schwefelsäure auf 150—170° erhält man 4-Desyl-thymol (S. **215**) und 4-Methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron (O = 1) (Syst. No. 2375) (JA., ME., *Soc.* **75**, 1037). Beim Erhitzen mit Brenzcatechin und 73%iger Schwefelsäure wurde in geringer Menge das Tetraphenyl-benzodifuran von nebenstehender Formel (Syst. No. 2688) erhalten (JA., ME., *Soc.* **75**, 1039). Beim Erhitzen von Benzoin mit der gleichen Menge Resorcin entstehen die Verbindung $C_{26}H_{20}O_4$ (S. 174) und andere Produkte (v. LIEBIG, *B.* **32**, 2334). Beim Erhitzen gleichmolekularer Mengen Benzoin und Resorcin mit 73%iger Schwefelsäure auf 160° erhält man das Tetraphenyl-benzodifuran von Formel I oder II

```
C6H5·C—<benzene>—C·C6H5
     ||          ||
C6H5·C—O      O—C·C6H5
```

```
C6H5·C.O.<benzene>.O.C·C6H5          C6H5·C—<benzene>——————O
C6H5·C———<      >———C·C6H5           C6H5·C.O.<      >.C(C6H5)=C·C6H5
            I.                                   II.
```

(Syst. No. 2688); erhitzt man 1 Mol.-Gew. Benzoin mit 3 Mol.-Gew. Resorcin und 73%iger Schwefelsäure auf 120—130°, so entsteht 6 oder 4-Oxy-2.3-diphenyl-cumaron (Syst. No. 2393) (JA., ME., *Soc.* **75**, 1040). Analog erhält man mit 1 Mol.-Gew. Hydrochinon und 73%iger

Schwefelsäure bei 150° das Tetraphenyl-benzodifuran von Formel III oder IV (Syst. No. 2688) mit 3 Mol.-Gew. Hydrochinon und 73%iger Schwefelsäure bei 120—150° 5-Oxy-2.3-diphenyl-

O———C_6H_2———O / $C_6H_5\cdot C{=}C(C_6H_5)$—$C(C_6H_5){=}C\cdot C_6H_5$ III.

$C_6H_5\cdot C$—O—C_6H_2—$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C$—C_6H_2—O—$C\cdot C_6H_5$ IV.

cumaron (Syst. No. 2393) (JA., ME., *Soc.* **75**, 1041). Beim Erhitzen von 3 Mol.-Gew. Benzoin mit 1 Mol. Phloroglucin und 73%iger Schwefelsäure auf 150° wird das Hexaphenyl-benzotrifuran nebenstehender Formel (Syst. No. 2952) gebildet (JA., ME., *Soc.* **75**, 1042). Benzoin kondensiert sich mit Aceton bei mehrtägigem Stehen an der Luft in Gegenwart von alkoh. Kali (JAPP, RASCHEN, *Soc.* **57**, 783; vgl. SMITH, *B.* **26**, 66) oder bei 3—4-stdg. Erhitzen in Gegenwart von wäßr.-alkoh. KCN im geschlossenen Rohr auf 110° (SM., *B.* **26**, 66) zu 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) (S. 220). Dieselbe Verbindung wurde auch bei der Kondensation von Benzoin mit Mesityloxyd in Gegenwart von wäßr.-alkoh. KCN erhalten (SM., *B.* **26**, 71). Beim Erhitzen von Benzoin und Benzaldehyd in alkoh. Lösung mit Ammoniak entstehen Amarin (2.4.5-Triphenyl-glyoxalindihydrid) (Syst. No. 3491) und andere Verbindungen (RADZISZEWSKI, *B.* **15**, 1495; vgl. JA., MOIR, *Soc.* **77**, 611). Beim Kochen von Benzoin mit Acetophenon und einer wäßr.-alkoh. Cyankaliumlösung (SM., *Soc.* **57**, 644; *B.* **26**, 61) oder beim Erhitzen von Benzoin mit Acetophenon und gepulvertem Kaliumhydroxyd oder Cyankalium auf 150° (SM., *Am.* **22**, 253) entsteht als Hauptprodukt ω-Desyl-acetophenon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Benzoin kondensiert sich mit Benzalaceton beim Kochen in Gegenwart von alkoh. KCN (SM., *B.* **26**, 70), oder besser bei der Einw. von Natriumäthylatlösung in der Kälte (GARDNER, *Am.* **31**, 143) zu 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5); analog verläuft die Reaktion mit ähnlichen Arylidenacetonen (GA.). Beim Erhitzen von Benzoin mit cis-Dibenzoylstilben und Wasser auf 150° entstehen Benzil und Tetraphenylfuran (LIMPRICHT, SCHWANERT, *B.* **4**, 338).

$C_6H_5\cdot C{=}C\cdot C_6H_5$ / $>O$ / O—C_6—$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C$ / $C_6H_5\cdot C$—O—$C\cdot C_6H_5$

Über Einw. von Ammoniumformiat auf Benzoin s. S. 170. Beim Eintragen eines Gemisches von Benzoin und Cyankalium in konz. Schwefelsäure wird 4.5-Diphenyl-oxazol (Syst. No. 4200) gebildet (JAPP, MURRAY, *Soc.* **63**, 470). Beim Erwärmen von Benzoin mit Acetylchlorid entsteht Benzoinacetat $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$ (ZININ, *A.* **104**, 120). Über Einw. von Acetamid sowie von anderen Säureamiden auf Benzoin s. S. 170. Beim Eintragen von Benzoin und Acetonitril in konz. Schwefelsäure erhält man 2-Methyl-4.5-diphenyl-oxazol (JA., MU., *Soc.* **63**, 472); analog entsteht mit Propionitril 2-Äthyl-4.5-diphenyl-oxazol (JA., MU., *Soc.* **63**, 473). Beim Erhitzen von Benzoin mit Benzoylchlorid erhält man Benzoinbenzoat $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ (ZININ, *A.* **104**, 116). Mit Benzonitril entsteht in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 2.4.5-Triphenyl-oxazol (Syst. No. 4204) (JA., MU., *Soc.* **63**, 474). Beim Erhitzen von Benzoin mit 1 Mol.-Gew. Benzylcyanid in Gegenwart von gepulvertem Cyankalium entstehen α.β.α'-Triphenyl-β-[α-oxy-benzyl]-glutarsäuredinitril $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5)[CH(C_6H_5)\cdot CN]_2$ (Syst. No. 1156), α-Phenyl-zimtsäurenitril, α.α'-Diphenyl-bernsteinsäure-dinitril und eine amorphe gelbe Verbindung (SMITH, *Am.* **22**, 255). Benzoin kondensiert sich mit Natriumcyanessigester in siedendem Alkohol zu β.γ-Diphenyl-α.δ-dicyan-β-butylen-α.γ-dicarbonsäure (HAWORTH, *Soc.* **95**, 486). Beim Erwärmen mit Succinylchlorid entsteht Benzoinsuccinat $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$ (LUKANIN, *B.* **5**, 331). Beim Erhitzen mit Harnstoff und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 175—180° (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* **261**, 135; AN., SCHWICKERATH, *A.* **284**, 10, 22), oder beim Kochen mit Harnstoff und Eisessig (BILTZ, *A.* **339**, 265) wird 4.5-Diphenyl-glyoxalon (Syst. No. 3572) gebildet. Beim Kochen mit Harnstoff und Brom in Eisessig erhält man C.C'-Bis-[4-brom-phenyl]-acetylendiurein $OC{<}^{NH\cdot C(C_6H_4Br)\cdot NH}_{NH\cdot C(C_6H_4Br)\cdot NH}{>}CO$ (Syst. No. 4144) (BI., *B.* **41**, 1766). Benzoin liefert mit Semicarbazid bei Zimmertemperatur Benzoinsemicarbazon (S. 177); in der Hitze wurden je nach Versuchsbedingungen eine additionelle Verbindung von 3-Oxo-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin-dihydrid-(2.3) und 4.5-Diphenyl-glyoxalon $\begin{matrix}C_6H_5\cdot C:N\cdot CO\\ C_6H_5\cdot C:N\cdot NH\end{matrix} + \begin{matrix}C_6H_5\cdot C\cdot NH\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\end{matrix}{>}CO$ (Syst. No. 3881), C.C'-Diphenyl-acetylendiurein $OC{<}^{NH\cdot C(C_6H_5)\cdot NH}_{NH\cdot C(C_6H_5)\cdot NH}{>}CO$ (Syst. No. 4144), 3-Oxo-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin-tetrahydrid-(2.3.4.5) (Syst. No. 3880), 3-Oxo-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin-dihydrid-(2.3) (Syst. No. 3881) und eine in Prismen krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt

247—248° erhalten (BI., ARND, *A.* **339**, 245, 257). Beim Erhitzen von Benzoin mit Thioharnstoff und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 145° oder mit Rhodanammonium und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 160—170° entsteht 4.5-Diphenyl-thioglyoxalon (Syst. No. 3572) (ANSCHÜTZ, GELDERMANN, *A.* **261**, 136; AN., SCHWICKERATH, *A.* **284**, 11). Mit Gallussäure kondensiert sich Benzoin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 0° bis 5° zu Benzoingelb (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2541) (BOHN; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 95739; *C.* **1898** I, 870; GRAEBE, *B.* **31**, 2975).

$C_6H_5\cdot C$——O, C, CO, —OH, —OH

Benzoin liefert mit N-Methyl-harnstoff beim Erhitzen in Alkohol im geschlossenen Rohr auf 270—280° (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* **284**, 33), oder beim Kochen in Eisessig (BILTZ, *B.* **40**, 4802) 1-Methyl-4.5-diphenyl-glyoxalon (Syst. No. 3572); analoge Verbindungen erhält man mit N-Äthyl-harnstoff (BILTZ, *A.* **368**, 228) und mit N-Phenyl-harnstoff (AN., MÜ., *A.* **284**, 34). Beim Erhitzen mit N.N'-Dimethyl-harnstoff und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 140—150° entsteht 1.3-Dimethyl-4.5-diphenyl-glyoxalon (BI., *B.* **40**, 4803); analoge Verbindungen erhält man mit N.N'-Diäthyl-harnstoff (BI., *A.* **368**, 236) und mit N.N'-Diphenyl-harnstoff (BI., *A.* **368**, 219). Beim Kochen mit N.N-Dimethyl-harnstoff in Eisessig wird 4.5-Diphenyl-glyoxalon gebildet (BI., *B.* **40**, 4804). Beim Erhitzen von Benzoin mit N-Äthyl-thioharnstoff und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 180—190° entsteht 1-Äthyl-thioglyoxalon (Syst. No. 3572) (AN., MÜ., *A.* **284**, 26); analoge Verbindungen erhält man mit N-Allyl-, N-Phenyl- und N-β-Naphthyl-thioharnstoff (AN., MÜ., *A.* **284**, 28, 29, 32). Beim Erhitzen von Benzoin mit Anilin auf 200° (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 2), aber auch schon auf Wasserbadtemperatur (LACHOWICZ, *M.* **14**, 280) entsteht ms-Anilino-desoxybenzoin $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1873) (vgl. JAPP, MURRAY, *B.* **26**, 2639; *Soc.* **65**, 890); analoge Verbindungen entstehen mit o-Toluidin (BANDROWSKI, *M.* **9**, 693), p-Toluidin (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 15; LA., *M.* **14**, 288) und β-Naphthylamin (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 22). Beim Kochen von Benzoin mit überschüssigem Anilin und etwas $ZnCl_2$ (JA., MU., *B.* **26**, 3638; *Soc.* **65**, 892), oder mit Anilin und salzsaurem Anilin (JA., MU., *B.* **26**, 2640; *Soc.* **65**, 892; vgl. LA., *M.* **14**, 281; **15**, 402) entsteht 2.3-Diphenyl-indol (Syst. No. 3092); analoge Verbindungen erhält man mit o- oder p-Toluidin und deren Hydrochloriden, mit α-Naphthylamin und dessen Hydrochlorid, mit β-Naphthylamin und $ZnCl_2$ (JA., MU., *B.* **26**, 2640; *Soc.* **65**, 893, 896, 897). Beim Erwärmen von Benzoin mit Phenylisocyanat im Wasserbade entsteht Benzoin-carbanilat $C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1625) (GUMPERT, *J. pr.* [2] **32**, 280). Beim Erhitzen von Benzoin mit o-Phenylendiamin im offenen Gefäß auf 160—170° wird 2.3-Diphenyl-chinoxalin $C_6H_4\langle{N:C\cdot C_6H_5 \atop N:C\cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 3492) und wenig 2.3-Diphenyl-chinoxalin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 3491) gebildet; erhitzt man im geschlossenen Rohr auf 170°, so erhält man als Hauptprodukt 2.3-Diphenyl-chinoxalin-dihydrid-(1.2) neben wenig 2.3-Diphenyl-chinoxalin (O. FISCHER, *B.* **24**, 720). Beim Erhitzen mit salzsaurem o-Phenylendiamin entsteht salzsaures 2-Phenyl-benzimidazol (Syst. No. 3487) (JA., MELDRUM, *Soc.* **75**, 1043). Erhitzt man Benzoin mit m-Phenylendiamin und etwas salzsaurem m-Phenylendiamin auf 180°, so entsteht das Tetraphenyl-benzodipyrrol

$C_6H_5\cdot C$ — $C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot C$ —NH— —NH— $C\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot C$ — —NH / $C_6H_5\cdot C$ —NH— $C{=}C\cdot C_6H_5$, C_6H_5

(Syst. No. 3501) (JA., ME., *Soc.* **75**, 1044). Erhitzt man Benzoin mit p-Phenylendiamin in Gegenwart von dessen Hydrochlorid, so erhält man N.N'-Didesyl-p-phenylendiamin $C_6H_4[NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$ (Syst. No. 1873) (JA., ME., *Soc.* **75**, 1045). Beim Erhitzen von Benzoin mit N-Phenyl-äthylendiamin auf 145—155° entsteht 1.2.3-Triphenyl-pyrazin-tetrahydrid (Syst. No. 3487) (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **31**, 1581). Beim Erwärmen von Benzoin mit Anthranilsäure erhält man N-Desyl-anthranilsäure (Syst. No. 1894) (WECKOWICZ, *B.* **41**, 4144). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von Benzoin mit 1 Mol.-Gew. Phenylhydrazin in Alkohol im Wasserbade entsteht ein Gemisch von zwei stereoisomeren Benzoin-phenylhydrazonen $C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1989) (SMITH, RANSOM, *Am.* **16**, 111; vgl. PICKEL, *A.* **232**, 229). Die Einw. von Äthylmagnesiumjodid (ACREE, *Am.* **33**, 193) oder Äthylmagnesiumbromid (TIFFENEAU, DORLENCOURT, *A. ch.* [8] **16**, 256) auf Benzoin führt zu α-Äthyl-α.α'-diphenyl-äthylenglykol. Mit Phenylmagnesiumbromid erhält man α.α.α'-Triphenyl-äthylenglykol (ACREE, *B.* **37**, 2762).

Analytisches.

Eine alkoh. Lösung von Benzoin gibt mit einigen Tropfen wäßr. Kalilauge in der Kälte purpurrote Farbe, welche beim Kochen intensiver wird (HANTZSCH, GLOWER, *B.* **40**, 1520).

Quantitative Bestimmung des Benzoins neben Benzaldehyd mit FEHLINGscher Lösung: STERN, *Ph. Ch.* **50**, 515.

Additionelle Verbindung des dl-Benzoins.

Benzilbenzoin $C_{42}H_{32}O_6 = C_{14}H_{12}O_2 + 2C_{14}H_{10}O_2$. *B.* Stellt man die Lösung von 16 g Benzil in 200 ccm wasserhaltigem Äther im geschlossenen Rohr an die Sonne, so wird nach 3—4 Tagen fast die Hälfte desselben in Benzilbenzoin umgewandelt; gleichzeitig entsteht viel Acetaldehyd, sowie etwas Benzoesäure und Benzilsäure (KLINGER, *B.* **19**, 1866). Auch bei Belichtung einer alkoh. Benzillösung entsteht Benzilbenzoin (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **34**, 1540; *R. A. L.* [5] **10** I, 101). Die Bildung des Benzilbenzoins in dieser Reaktion wird durch blauviolette Strahlen bewirkt (C., S., *B.* **35**, 3596; *R. A. L.* [5] **11** II, 148). Benzilbenzoin entsteht auch bei der Einw. von Sonnenlicht auf die Lösungen von Benzil in Aldehyden, wie Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Isobutyraldehyd (BENRATH, *J. pr.* [2] **73**, 383). — Krystallpulver. Schmilzt bei 134—135°, dabei in Benzil und Benzoin zerfallend (K.). Unlöslich in Alkohol, Äther usw. (K.). — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol oder Benzol in Benzil und Benzoin (K.). Bei längerem Kochen mit verd. Kalilauge im Wasserstoffstrome entstehen glatt Benzoin und Benzilsäure (K.).

Umwandlungsprodukte des dl-Benzoins, deren Konstitution nicht feststeht.

Verbindung $C_{29}H_{24}O_3$ (vielleicht $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot HC\text{——}C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot C{<}^{O}_{O}{>}C\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH\text{—}C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot CO\quad OC\cdot C_6H_5\end{array}$). *B.* Neben Benzoinmethyläther und der Verbindung $C_{30}H_{28}O_4$ (s. u.) bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf Benzoin in Methylalkohol (IRVINE, WEIR, *Soc.* **91**, 1391) bei 10° (I., MC NICOLL, *Soc.* **93**, 954). Neben der Verbindung $C_{30}H_{28}O_4$ aus cis-Dibenzoylstilben in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff bei 30—40° (I., MC N., *Soc.* **93**, 957). — Krystalle (aus Äther). F: 185° (I., W.). Wird durch alkal. Permanganatlösung zu Benzil, Benzoesäure und einer bei 185—186° schmelzenden Säure, vielleicht α-Phenylzimtsäure, oxydiert (I., W.). Reduziert FEHLINGsche Lösung erst nach dem Kochen mit verd. Säuren (I., W.). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure bei 120° entstehen Tetraphenylfuran und Desoxybenzoin (I., MC N.). Die Destillation mit Zinkstaub gibt Stilben und Desoxybenzoin (I., MC N.). Bei der Einw. von Brom in CS_2 scheint ms.ms-Dibromdesoxybenzoin zu entstehen (I., MC N.). Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure bilden sich Benzoin, Benzoinmethyläther und Benzil (I., W.). Mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure entstehen die Verbindung $C_{34}H_{30}O_7$ (s. u.) und cis-Dibenzoylstilben (I., MC N.).

Verbindung $C_{30}H_{28}O_4$ (vielleicht $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot HC\text{————}C(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3)-O-C(OH)\cdot C_6H_5\end{array}$). *B.* Neben Benzoinmethyläther und der Verbindung $C_{29}H_{24}O_3$ (s. o.) beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung des Benzoins (IRVINE, WEIR, *Soc.* **91**, 1391) bei 10° (I., MC NICOLL, *Soc.* **93**, 954). Neben der Verbindung $C_{29}H_{24}O_3$ aus cis-Dibenzoylstilben in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff bei 30—40° (I., MC N., *Soc.* **93**, 957). — Platten (aus Benzol). F: 285° (I., W.). Sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln (I., W.). — Wird beim Kochen mit alkal. Permanganat zu Benzoin, Benzoesäure und einer bei 170° schmelzenden Säure oxydiert (I., W.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 120° Desoxybenzoin und Tetraphenylfuran (I., MC N.). Wird bei der Destillation mit Zinkstaub im CO_2-Strome in Stilben und Desoxybenzoin übergeführt (I., MC N.). Gibt mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure die Verbindung $C_{34}H_{30}O_7$ (s. u.) und cis-Dibenzoylstilben (I., MC N.).

Verbindung $C_{34}H_{30}O_7$ (vielleicht $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot HC\text{————}C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_5\end{array}$). *B.* Aus der Verbindung $C_{29}H_{24}O_3$ oder aus der Verbindung $C_{30}H_{28}O_4$ mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure neben cis-Dibenzoylstilben (IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **93**, 955, 956). — Krystalle (aus Benzol + Methylalkohol). F: 292°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. — Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure cis-Dibenzoylstilben.

Verbindung $C_{28}H_{22}O_3$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von Benzoin mit alkoh. Kali im Wasserbade, neben anderen Verbindungen (JENA, LIMPRICHT, *A.* **155**, 94). — Warzenförmig vereinigte Krystalle. F: 157°.

Verbindung $C_{28}H_{23}O_4Na$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 20 g Benzoin in 800 ccm absol. Alkohol mit 150 ccm (aus 8 g Natrium bereiteter) Natriumäthylatlösung, in einer Wasserstoffatmosphäre (MEISENHEIMER, *B.* **38**, 874). — Farblose Nadeln. Schwer löslich in Äthylalkohol, leichter in Methylalkohol, unlöslich in Äther. — Wird von Wasser in Benzoin und NaOH zerlegt. Oxydiert sich in alkal. Lösung leicht zu Benzoesäure, Benzil und Spuren von Benzilsäure. Beim Kochen mit Acetylchlorid in Äther entsteht ein Gemisch von Benzoin und Benzoinacetat.

Verbindung $C_{26}H_{20}O_4 = \frac{C_6H_5\cdot CH(OH)}{C_6H_5}>C<\frac{C_6H_3(OH)}{C_6H_3(OH)}>O$? *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Benzoin mit Resorcin auf 180°, neben anderen Produkten (v. LIEBIG, *B.* **32**, 2334). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Sehr wenig löslich in Petroläther und Wasser, sonst leicht löslich.

Benzoinidam $C_{28}H_{23}O_2N$ (?). *B.* Entsteht besonders bei mehrwöchigem Stehen von Benzoin mit alkoh. Ammoniak in der Kälte bei Luftabschluß; wird von den anderen gleichzeitig ausgeschiedenen Produkten durch Schlämmen getrennt (JAPP, WILSON, *Soc.* **49**, 826, 831). — Kleine Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 199°. Wird durch konz. Schwefelsäure nicht gefärbt.

Benzoinam $C_{28}H_{24}ON_2$. *B.* Aus Benzoin mit alkoh. Ammoniak bei längerem Stehen (LAURENT, *J. pr.* [1] **36**, 5; *Berzelius' Jahresber.* **26**, 667) oder bei 4—6-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 100° (ERDMANN, *A.* **135**, 182). — Nadeln (aus viel Alkohol). Zersetzt sich beim Schmelzen (JAPP, WILSON, *Soc.* **49**, 825). Unlöslich in Wasser und Äther (E.). Wenig löslich in kochendem Alkohol, leichter in kochendem Benzol (J., W.). — Zerfällt beim Erhitzen über 120° in Benzaldehyd und Amarin (Syst. No. 3491) (E.). Benzoinam löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol und wird daraus durch Ammoniak gefällt (L.). Die salzsaure alkoh. Lösung gibt mit Platinchlorid ein Doppelsalz, das auf Zusatz von Wasser ausfällt (E.).

Funktionelle Derivate des dl-Benzoins.

Benzoinmethyläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man sättigt eine Lösung von 1 Tl. Benzoin in 15 Tln. Methylalkohol mit Chlorwasserstoff anfangs bei 30—40°, dann bei Zimmertemperatur und läßt einen Tag lang stehen (E. FISCHER, *B.* **26**, 2413; vgl. IRVINE, WEIR, *Soc.* **91**, 1391; I., MC NICOLL, *Soc.* **93**, 951). Man löst Benzoin in Methyljodid und Aceton völlig auf und trägt Silberoxyd in die Lösung ein (I., W., *Soc.* **91**, 1391). Benzoinmethyläther entsteht neben Diphenylessigsäuremethylester beim Erwärmen von Phenylbenzoyldiazomethan $C_6H_5\cdot CO\cdot C(N_2)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3572) in Methylalkohol in einem CO_2-Strom (SCHROETER, *B.* **42**, 3361). — Nadeln (aus Ligroin). F: 49—50° (korr.) (E. F.), 48,5° (SCH.), 51—52° (I., W.). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (E. F.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin (E. F.). — Wird von Salpetersäure zu Benzil oxydiert. Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (E. F.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Äther Hydrobenzoin-monomethyläther (I., W.). Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub im Kohlendioxydstrom Desoxybenzoin und Stilben, im Wasserstoffstrom Stilben (I., W.).

Benzoinäthyläther $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Benzoin (E. FISCHER, *B.* **26**, 2415; IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **93**, 1604). Beim Kochen von Benzoin mit Äthyljodid und Ag_2O (LANDER, *Soc.* **77**, 734) in Äther (IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **93**, 1609). Beim Erwärmen von Phenylbenzoyldiazomethan mit Äthylalkohol im Kohlendioxydstrom (SCHROETER, *B.* **42**, 3362). — Nadeln (aus Ligroin). F: 62° (korr.) (E. F.), 62—63° (I., MC N.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin (E. F.). — Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in Aceton in Gegenwart von verd. Schwefelsäure Benzoesäure und Benzaldehyd (LAW, *Soc.* **89**, 1448).

Benzoinisopropyläther $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH[O\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von Benzoin und Isopropyljodid in Benzol mit trocknem Silberoxyd (neben Benzaldehyd und Benzoesäure-isopropylester) (LANDER, *Soc.* **77**, 735). — Nadeln (aus Ligroin). F: 72—75°. Kp_{10}: 175—180°.

Benzoinacetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoin mit Acetylchlorid auf 40—50° und schließlich auf 100° (ZININ, *A.* **104**, 120; vgl. MEISENHEIMER, *B.* **38**, 877). Bei 3-stdg. Kochen der aus Benzoin erhältlichen Verbindung $NaC_{28}H_{23}O_4$ (s. o.) mit Äther und Acetylchlorid (M., *B.* **38**, 876). — Prismen oder Tafeln (aus Äther), Prismen (aus Alkohol). F: 83° (PÄPCKE, *B.* **21**, 1336), 82—83° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (Z.). — Mit Natriumamalgam in Alkohol entsteht Hydrobenzoin (JENA, LIMPRICHT, *A.* **155**, 92). Bei 1-stdg. Kochen mit verd. methylalkoholischem Kali

im Wasserstoffstrome erfolgt Verseifung zu Benzoin (M.). Beim Kochen mit alkoh. Kali erfolgt Zersetzung in Essigsäure, Benzoesäure, Benzilsäure und 5-Oxy-2.3-diphenyl-2-benzoyl-furantetrahydrid (Syst. No. 2518) (J., Li.; vgl. GARNER, *Am.* **32**, 600). Beim Erhitzen mit Anilin im geschlossenen Rohr auf 200° erfolgt Zersetzung in ms-Anilino-desoxybenzoin (Syst. No. 1873) und Essigsäure resp. Acetanilid (VOIGT, *J. pr.* [2] **34**, 10).

Bernsteinsäuredidesylester, Benzoinsuccinat $C_{32}H_{26}O_6 = [C_6H_5 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_2-]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzoin mit Succinylchlorid auf 100° (LUKANIN, *B.* **5**, 331; vgl. JENA, LIMPRICHT, *A.* **155**, 92). — Blättchen (aus Alkohol). F: 129° (LU.). Löslich in Alkohol, Äther, CS_2 (LU.).

anti-Phenyl-[α-oxy-benzyl]-ketoxim, α-Benzoinoxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ [1] (HO·N anti). *B.* Beim Stehenlassen einer alkoh. Benzoinlösung mit wäßr. Hydroxylaminlösung (WITTENBERG, V. MEYER, *B.* **16**, 504). — *Darst.* Man kocht $1^1/_2$ Stdn. lang 5 g Benzoin mit 20 ccm Alkohol und der wäßr. Lösung von 4 g salzsaurem Hydroxylamin und 2,2 g NaOH, fällt die Lösung durch Wasser und trennt von dem in geringer Menge entstandenen β-Benzoinoxim durch Umkrystallisieren aus Äther (GOLDSCHMIDT, POLONOWSKA, *B.* **20**, 492; WERNER, DETSCHEFF, *B.* **38**, 72). — Prismen (aus Benzol). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 58). F: 151—152° (WI., M.). — Bei der Einw. von Natriumamalgam auf die alkoholische, durch Zusatz von Eisessig sauer gehaltene Lösung von α-Benzoinoxim entstehen zwei stereoisomere α-Oxy-β-amino-α.β-diphenyl-äthane $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 1859) (Go., Po.; SÖDERBAUM, *B.* **28**, 2522; ERLENMEYER jun., *B.* **29**, 296). α-Benzoinoxim wird durch PCl_5 in Äther in Benzonitril und Benzaldehyd übergeführt (WE., D.). Auch durch Benzolsulfonsäurechlorid in Gegenwart von Natronlauge (WE., D.) oder Pyridin (WE., PIGUET, *B.* **37**, 4309) erfolgt Umwandlung in Benzonitril und Benzaldehyd. Beim Lösen des α-Benzoinoxims in konz. Schwefelsäure entsteht 1-Oxy-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) (E. FISCHER, HÜTZ, *B.* **28**, 585; vgl. E. F., *B.* **29**, 2062; ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] **13 I**, 256; **15 II**, 762). — α-Benzoinoxim liefert mit Essigsäureanhydrid α-Benzoinoxim-acetat (s. u.) (WE., D.). Gibt mit Benzoylchlorid in Äther Benzoinoximbenzoat $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5){:}N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 929) (KIPPING, SALWAY, *Soc.* **85**, 451). Reagiert mit α-Methyl-α-benzyl-acetylchlorid in Äther unter Bildung von HCl, NH_4Cl, Benzil, Benzoin, Benzaldehyd, Benzonitril, α-Methyl-α-benzyl-essigsäure und sehr geringen Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 126° (KI., SA., *Soc.* **85**, 449). Gibt beim Kochen mit Harnstoff in Eisessiglösung 4.5-Diphenyl-glyoxalon (Syst. No. 3572) (BILTZ, *B.* **41**, 1884). Mit Phenylisocyanat in Äther entsteht das Carbanilat $C_{14}H_{12}ON(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)$ vom Schmelzpunkt 124° (s. bei Umwandlungsprodukte des Phenylisocyanats, Syst. No. 1640) (WE., D.).

syn-Phenyl-[α-oxy-benzyl]-ketoxim, β-Benzoinoxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ [1] (N·OH syn). *Darst.* Man fügt zu einer Mischung von 1 Mol.-Gew. Benzoin, 4 Tln. Alkohol und 6 Tln. Wasser eine mit NaOH neutralisierte wäßr. Lösung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, versetzt dann noch mit einer Lösung von ebensoviel NaOH und erwärmt 15 Minuten unter Schütteln auf 50—60°; aus der abgekühlten Lösung wird nach Zusatz von viel Wasser und Einleiten von CO_2 β-Benzoinoxim ausgeschieden und aus Äther umkrystallisiert (WERNER, DETSCHEFF, *B.* **38**, 73; vgl. W., *B.* **23**, 2334). — Prismatische Krystalle (aus Äther) mit 1 Molekül Äther; verliert den Äther beim Stehen an der Luft (W., D.). Die ätherfreie Verbindung schmilzt bei 99° (W., D.). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 58). — Wird durch 2—3-stdg. Kochen mit wäßr. Alkohol und etwas Alkali oder durch Einw. von Chlorwasserstoff auf die äther. Lösung in α-Benzoinoxim übergeführt (W.). Liefert beim Eindampfen mit alkoh. Salzsäure Benzoin (W.). Wird durch PCl_5 in äther. Lösung in Benzaldehyd und Phenylcarbylamin übergeführt (W., D.). Zu denselben Produkten führt die Einw. von Benzolsulfonsäurechlorid in Gegenwart von Alkali (W., D.), während man in Gegenwart von Pyridin Phenylglykolsäureanilid $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ erhält (WERNER, PIGUET, *B.* **37**, 4309). Mit Essigsäureanhydrid entsteht β-Benzoinoxim-acetat (S. 176) (W., D.). Mit Phenylisocyanat in Äther entsteht das Carbanilat $C_{14}H_{12}ON(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)$ vom Schmelzpunkt 120° (s. bei Umwandlungsprodukte des Phenylisocyanats, Syst. No. 1640).

α-Benzoinoximacetat $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzoinoxim und Essigsäureanhydrid (WERNER, DETSCHEFF, *B.* **38**, 76). — Krystallkörner (aus warmem Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, unlöslich

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] veröffentlichten **MEISENHEIMER, MEIS** (*B.* **57**, 292) **eine Arbeit, nach der die Konfigurationsformeln der Benzoinoxime zu vertauschen sind.**

in Ligroin. — Wird bei kurzem Kochen mit verd. Alkohol in das α-Oxim zurückverwandelt. Wird in Eisessiglösung durch Chromsäure bei 50° nicht verändert.

β-Benzoinoximacetat $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β-Benzoinoxim und Essigsäureanhydrid (WERNER, DETSCHEFF, *B.* **38**, 76). — Prismen (aus warmem Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin. — Wird bei kurzem Kochen mit verd. Alkohol in das β-Oxim zurückverwandelt. Liefert in Eisessiglösung mit Chromsäure bei 40—50° β-Benzilmonoximacetat (Bd. VII, S. 759).

Benzoin-methyläther-oxim $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin in 5 Tln. 33%iger Kalilauge mit dem gleichen Vol. Alkohol, filtriert vom abgeschiedenen KCl ab, fügt 1 Tl. Benzoinmethyläther zu und läßt 2 Tage stehen (E. FISCHER, *B.* **26**, 2414). — Nädelchen (aus 50%igem Alkohol). F: 130—132°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin, etwas löslich in heißem Wasser.

Benzoin-methyläther-oximmethyläther $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt α-Benzoinoxim zweimal mit Methyljodid und Silberoxyd; das erste Mal in Gegenwart von Aceton (IRVINE, MOODY, *Soc.* **93**, 103). — Farbloses Öl. Kp_{16}: 182—184°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Chlorwasserstoff den Benzoinmethyläther.

Benzoinhydrazon $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH_2$. *B.* Bei 4-stdg. Erwärmen von 40 g Benzoin mit 11,5 g Hydrazinhydrat auf dem Wasserbade (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] **52**, 124). — Prismen (aus Alkohol). F: 75° (C., B.). Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr leicht löslich in heißem Alkohol (C., B.). — Beim Erhitzen auf 110° entstehen symm. Diphenyl-dibenzoyl-azimethylen $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):N \cdot N:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 763), Tetraphenyl-pyrazin (Syst. No. 3497) und die Verbindung $C_{28}H_{23}N_3$ (s. u.) (C., B.; vgl. SNAPE, BROOKE, *Soc.* **71**, 532). Bei mehrtägigem Kochen mit Alkohol entstehen ebenfalls diese 3 Verbindungen (C., B.). Durch Säuren erfolgt Zersetzung in Benzoin und Hydrazin (C., B.). — $NaC_{14}H_{13}ON_2$. Gelbrotes Krystallpulver, schwer löslich in heißem Alkohol (C., B.). — $Na_2C_{14}H_{12}ON_2$. Gelbes Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (C., B.).

Verbindung $C_{28}H_{23}N_3$. *B.* Neben symm. Diphenyl-dibenzoyl-azimethylen und Tetraphenylpyrazin bei 5-stdg. Erhitzen von Benzoinhydrazon auf 110° (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] **52**, 123, 126). — F: 261°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in Äther, leicht in $CHCl_3$ und Alkohol.

N-Benzal-N'-[phenyl-(α-oxy-benzyl)-methylen]-hydrazin, N-Benzal-benzoinhydrazon $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot N:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei 10-tägigem Stehen einer alkoh. Benzoinhydrazonlösung mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] **52**, 129). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-[2-Nitro-benzal]-N'-[phenyl-(α-oxy-benzyl)-methylen]-hydrazin, N-[2-Nitro-benzal]-benzoinhydrazon $C_{21}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. o-Nitro-benzaldehyd auf eine alkoh. Lösung von Benzoinhydrazon (C., BL., *J. pr.* [2] **52**, 130). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther.

N-[3-Nitro-benzal]-N'-[phenyl-(α-oxy-benzyl)-methylen]-hydrazin, N-[3-Nitro-benzal]-benzoinhydrazon $C_{21}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. m-Nitro-benzaldehyd auf eine alkoh. Lösung von Benzoinhydrazon (C., BL., *J. pr.* [2] **52**, 130). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Schwer löslich in Äther, löslich in Chloroform.

N-Cuminal-N'-[phenyl-(α-oxy-benzyl)-methylen]-hydrazin, N-Cuminal-benzoinhydrazon $C_{24}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Benzoinhydrazon in alkoh. Lösung und Cuminaldehyd (C., BL., *J. pr.* [2] **52**, 131). — Blättchen. F: 117°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther.

Bis-[phenyl-(α-oxy-benzyl)-methylen]-hydrazin, Benzoinazin $C_{28}H_{24}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5):N-]_2$. *B.* Wurde einmal erhalten bei wochenlangem Stehen von Benzoin mit Hydrazinhydrat (C., BL., *J. pr.* [2] **52**, 132). — F: 157°. Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, schwer in Äther. — Wird durch Kochen mit verd. Säuren in Benzoin und Hydrazin zerlegt.

N-Acetyl-benzoinhydrazon $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt Benzoinhydrazon mit 1/2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid bis zur Lösung und läßt mehrere Tage stehen (C., BL., *J. pr.* [2] **52**, 127). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 132°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther.

Benzoinsemicarbazon $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(C_6H_5):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 8 g Benzoin in 150 g Alkohol und 4 g salzsaurem Semicarbazid in 10 g Wasser beim Stehen (BILTZ, ARND, *A.* **339**, 257). — Prismen (aus Alkohol). F: 206° (Zers.). Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, sehr wenig in Benzol, Chloroform, Ligroin. — Liefert bei der Spaltung mit Salzsäure Hydrobenzoin.

Substitutionsprodukte des dl-Benzoins.

3.3'-Dichlor-benzoin $C_{14}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von m-Chlor-benzaldehyd mit einigen Tropfen einer wäßr. KCN-Lösung (KLIMONT, Inaug.-Dissertation [Heidelberg 1891], S. 33; vgl. auch EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1690). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 65—67° (K.). — Beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure entsteht 3.3'-Dichlor-benzil (K.).

4.4'-Dichlor-benzoin $C_{14}H_{10}O_2Cl_2 = C_6H_4Cl\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus p-Chlor-benzaldehyd und KCN (HANTZSCH, GLOWER, *B.* **40**, 1519). — Farblose Nadeln. F: 88°. — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure 4.4'-Dichlor-benzil. Zeigt in alkoh. Lösung nach Zusatz einiger Tropfen wäßr. Kalilauge in der Kälte grünblaue, beim Kochen blauwerdende Farbe, im Gemisch mit Benzil oder 4.4'-Dichlor-benzil in der Kälte und beim Kochen tiefblaue Farbe.

3.3'-Dibrom-benzoin $C_{14}H_{10}O_2Br_2 = C_6H_4Br\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei 3-stdg. Erwärmen von 20 g m-Brom-benzaldehyd mit 2 g KCN in 80 g 66%igem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 60° (EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1690). — Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 123—124°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

Derivate der Schwefelanaloga des dl-Benzoins.

Methyläthyldesylsulfoniumhydroxyd, Methyläthyldesylsulfinhydroxyd $C_{17}H_{20}O_2S = C_6H_5\cdot CH(CO\cdot C_6H_5)\cdot S(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei 24-stdg. Stehen der molekularen Mengen ms-Brom-desoxybenzoin und Methyläthylsulfid (SMILES, *Soc.* **77**, 1178). — Bromid $C_{17}H_{19}OS\cdot Br$. Nicht krystallisierbare feste Masse. — Pikrat $C_{17}H_{19}OS\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 162°. — Chloroplatinat $2C_{17}H_{19}OS\cdot Cl + PtCl_4$. F: 177° (Zers.).

Thiocyansäure-desylester, ms-Rhodan-desoxybenzoin, Desylrhodanid $C_{15}H_{11}ONS = C_6H_5\cdot CH(S\cdot CN)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ms-Brom-desoxybenzoin und alkoh. Kaliumthiocyanat (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **26**, 202). — Prismen (aus Alkohol). F: 110—111°.

Benzoin-diäthylmercaptol $C_{18}H_{22}OS_2 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzoin und überschüssigem Äthylmercaptan in Gegenwart wasserentziehender Mittel (HCl oder $ZnCl_2$) (LLAGUET, *Bl.* [3] **23**, 507; vgl. dazu POSNER, *B.* **35**, 506). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93—94°. — Liefert mit $KMnO_4$ oder Salpetersäure Benzil.

4. ***6-Oxy-α-oxo-3-methyl-diphenylmethan, Phenyl-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 2-Benzoyl-p-kresol, 6-Oxy-3-methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Behandlung von Äthyl-p-tolyl-äther mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 und Verseifung des entstandenen Äthyläthers durch Erwärmen mit $AlCl_3$ in CS_2 auf 60—70° (AUWERS, BETTERIDGE, *B.* **31**, 2694; A., *B.* **36**, 3891). — Gelbliche Blättchen (aus Ligroin oder Alkohol). F: 84°; schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, sonst leicht löslich (A., *B.* **36**, 3892). Die Lösungen in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol sind gelb, die Lösung in Ligroin farblos (HANTZSCH, *B.* **39**, 3095). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A., *Ph. Ch.* **32**, 41. Ist gegen trocknes NH_3 fast indifferent (H., *B.* **40**, 3801).

6-Äthoxy-3-methyl-benzophenon $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei 6-Oxy-3-methyl-benzophenon. — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68° (AUWERS, *B.* **36**, 3892).

6-Oxy-3-methyl-benzophenon-oxim $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 6-Oxy-3-methyl-benzophenon mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 4—6 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in verd. alkoh. Lösung (AUWERS, CZERNY, *B.* **31**, 2694). — Nadeln (aus Eisessig). F: 126—128,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Wandelt sich beim Erwärmen mit Eisessig + Essigsäureanhydrid + Chlorwasserstoff oder anderen wasserentziehenden Mitteln, sowie bei der Destillation in 5-Methyl-2-phenyl-benzoxazol (Syst. No. 4199) oder in ein Gemisch dieser Verbindung mit 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure-anilid (Syst. No. 1647) und anderen Produkten um (A., Cz., *B.* **31**, 2692).

[4-Nitro-phenyl]-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 4′-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_{11}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Neben seinem Methyläther beim Erwärmen von Methyl-p-tolyl-äther mit p-Nitro-benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (AUWERS, RIETZ, *B.* **40**, 3518). Beim Verseifen seines Methyläthers durch Erhitzen mit $AlCl_3$ in CS_2 auf 60—70° (A., *B.* **36**, 3891). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 142—143°; leicht löslich in Benzol, Chloroform und heißem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin und Alkohol (A., *B.* **36**, 3892). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: A., *Ph. Ch.* **32**, 41. — Gibt mit alkoh. Schwefelammonium 4′-Amino-6-oxy-3-methyl-benzophenon (A., *B.* **40**, 3519).

Methyläther $C_{15}H_{13}O_4N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl-p-tolyl-äther mit p-Nitro-benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (AUWERS, RIETZ, *B.* **40**, 3518). — Goldglänzende Blättchen (aus Ligroin). F: 101—102°. Ziemlich löslich in Äther, Alkohol und Ligroin, sonst leicht löslich. — Gibt bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium 4′-Amino-6-methoxy-3-methyl-benzophenon.

5. ***2′-Oxy-α-oxo-4-methyl-diphenylmethan, [2-Oxy-phenyl]-p-tolyl-keton, 2-p-Toluyl-phenol, 2′-Oxy-4-methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus rohem Methyläthersalicylsäurechlorid und reinem Toluol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (ULLMANN, GOLDBERG, *B.* **35**, 2812). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 61,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, sehr wenig in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung Terephthalsäure.

Oxim $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus [2-Oxy-phenyl]-p-tolyl-keton in alkal. Lösung und salzsaurem Hydroxylamin (U., G., *B.* **35**, 2813). — F: 175°.

x.x-Dibrom-[2′-oxy-4-methyl-benzophenon] $C_{14}H_{10}O_2Br_2$. *B.* Aus [2-Oxy-phenyl]-p-tolyl-keton und Brom in Chloroform (U., G., *B.* **35**, 2813). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 132,5°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

6. ***4′-Oxy-α-oxo-4-methyl-diphenylmethan, [4-Oxy-phenyl]-p-tolyl-keton, 4-p-Toluyl-phenol, 4′-Oxy-4-methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Diazotierung von salzsaurem [4-Amino-phenyl]-p-tolyl-keton mit Natriumnitrit und Verkochen mit Wasser (SAMIETZ, *A.* **286**, 328). — Nadeln (aus Wasser). F: 160°. Nicht destillierbar. Sehr wenig löslich in CS_2.

7. ***4¹-Oxy-α-oxo-4-methyl-diphenylmethan, 4-Oxymethyl-benzophenon, p-Benzoyl-benzylalkohol*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von 25 g p-Benzoyl-benzylbromid mit 2 Liter 2%iger Kaliumcarbonatlösung (BOURCET, *Bl.* [3] **15**, 947). — Blättchen (aus Wasser). F: 48,3°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton.

p-Benzoyl-benzylacetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 6-stdg. Kochen von p-Benzoyl-benzylbromid mit 3%iger Kaliumacetatlösung (BOURCET, *Bl.* [3] **15**, 947). — Nadeln (aus Äther). F: 36°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und kochendem Wasser.

8. ***Phenyl-oxytolyl-keton (aus o-Kresol), x-Benzoyl-o-kresol*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoesäure-o-tolylester mit Benzoylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 130° und Verseifung des entstandenen Benzoats $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 905) durch alkoh. Natronlauge (BARTOLOTTI, *G.* **30** II, 231). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 172—172,5°.

Methyläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-o-tolyl-äther, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (KÖNIGS, CARL, *B.* **24**, 3897). Beim 4-stdg. Kochen von 2 g x-Benzoyl-o-kresol, gelöst in einer Lösung von 1 g geschmolzenem Kali in 5 ccm CH_3OH, mit 3,2 g CH_3I (BARTOLOTTI, *G.* **30** II, 233). Bei der Oxydation des Methyläthers des (aus o-Kresol und Styrol erhaltenen) α-Phenyl-α-oxy-tolyl-äthans (Bd. VI, S. 688) mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (K., C., *B.* **24**, 3896). — Tafeln (aus Äther). Rhombisch (HAUSHOFER, *B.* **24**, 3898). F: 80° (K., C.), 80,5° (B.).

Acetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim 4-stdg. Kochen von 2 g x-Benzoyl-o-kresol mit 8 g Acetanhydrid und 1,5 g geschmolzenem Natriumacetat (BARTOLOTTI, *G.* **30** II, 232). — Flüssig.

Phenyl-[brom-oxy-tolyl]-keton, x-Brom-x-benzoyl-o-kresol $C_{14}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Br(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus der warmen essigsauren Lösung des x-Benzoyl-o-kresols mit überschüssigem Brom (BARTOLOTTI, LINARI, *G.* **32** II, 273). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 130—131°.

9. ***Phenyl-oxytolyl-keton (aus m-Kresol), x-Benzoyl-m-kresol*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen von Benzoesäure-m-tolylester mit Benzoylchlorid in Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 130° und Verseifung des entstandenen Benzoats $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 905) mit alkoh. Natronlauge (BARTOLOTTI, *G.* **30** II, 226). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 128°. Löslich in den gewöhnlichen Solvenzien, in Natronlauge mit gelber Farbe.

Methyläther $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim 5-stdg. Erhitzen von 5 g x-Benzoyl-m-kresol, gelöst in einer Lösung von 2,5 g Kali in 12 ccm $CH_3 \cdot OH$, mit 4 g CH_3I (B., *G.* **30** II, 228). — Flüssig.

Acetat $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von x-Benzoyl-m-kresol mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (B., *G.* **30** II, 227). — Flüssig.

10. ***4^2-Oxy-4^1-oxo-4-äthyl-diphenyl, Oxymethyl-p-xenyl-keton, p-Phenyl-phenacylalkohol*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$.

Bis-[p-phenyl-phenacyl]-seleniddichlorid $C_{28}H_{22}O_2Cl_2Se = (C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Aus 4-Acetyl-diphenyl (Bd. VII, S. 443) und $SeCl_4$ in Äther (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 294). — Weiße Nadeln (aus Chloroform). F: 136°.

11. ***2-Oxy-1^3-oxo-1-butenyl-naphthalin, γ-Oxo-α-[2-oxy-naphthyl-(1)]-α-butylen*** $C_{14}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

γ-Oxo-α-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-α-butylen $C_{15}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog dem Äthyläther (s. u.) (HELBRONNER, *Bl.* [3] **29**, 882). — F: 171°.

γ-Oxo-α-[2-äthoxy-naphthyl-(1)]-α-butylen $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Acetylaceton und 2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat am Rückflußkühler (HELBRONNER, *Bl.* [3] **29**, 881). — Orangegelbe Nadeln. F: 112°.

12. ***10-Oxy-9-oxo-anthracen-tetrahydrid-(9.10.x.x), Dihydro-oxanthranol*** $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_6{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(OH)}}{>}C_6H_4$ ist desmotrop mit 9.10-Dioxy-anthracen-dihydrid-(x.x) $C_6H_6\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{C(OH)}\right\}C_6H_4$, Bd. VI, S. 1027.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_2$.

1. ***[2-Oxy-phenyl]-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propan, 2-Oxy-ω-benzyl-acetophenon, 2-Oxy-β-phenyl-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[2-acetoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-2-acetoxy-β-phenyl-propiophenon, 2'-Acetoxy-chalkon-dibromid $C_{17}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf in CS_2 gelöstes 2'-Acetoxy-chalkon (S. 193) (FEUERSTEIN, V. KOSTANECKI, *B.* **31**, 1758). — Weiße Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 105—107°. — Wird von Alkali in alkoh. Lösung in Flavon (Syst. No. 2468) übergeführt.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propan, 5.α.β-Tri-brom-2-acetoxy-β-phenyl-propiophenon, 5'-Brom-2'-acetoxy-chalkon-dibromid $C_{17}H_{13}O_3Br_3 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5'-Brom-2'-acetoxy-chalkon und Brom in CS_2 (V. KOSTANECKI, LUDWIG, *B.* **31**, 2952). — Weiße Tafeln (aus Alkohol). F: 121—122°. — Löst sich in alkoh. Kalilauge unter Rotfärbung und Bildung von 6-Brom-flavon (O = 1) (Syst. No. 2468).

2. ***[4-Oxy-phenyl]-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 4-Oxy-ω-benzyl-acetophenon, 4-Oxy-β-phenyl-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-4-methoxy-β-phenyl-propiophenon, 4'-Methoxy-chalkon-dibromid $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Methoxy-chalkon, gelöst in CS_2, und Brom (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3536). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-äthoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-4-äthoxy-β-phenyl-propiophenon, 4'-Äthoxy-chalkon-dibromid $C_{17}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4'-Äthoxy-chalkon, gelöst in CS_2, und Brom (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3535). — Krystalle (aus Eisessig). F: 150°.

3. ***Phenyl-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, α-Oxo-α-phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propan, ω-[2-Oxy-benzyl]-acetophenon, β-[2-Oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Als Nebenprodukt neben 4-Phenacyliden-flaven (Syst. No. 2473) und Acetophenon bei der Einw. von verd. Mineralsäuren auf 2-Oxy-benzal-diacetophenon $HO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 784) (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 718; F., *B.* **34**, 409). — Täfelchen. F: 91—92° (F., v. K.). — Wird von Natriumamalgam und Wasser zu α-Phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propylalkohol reduziert (F., MUSCULUS, *B.* **34**, 411).

α-Oxo-α-phenyl-γ-[2-methoxy-phenyl]-propan, β-[2-Methoxy-phenyl]-propiophenon $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von ω-[2-Oxy-benzyl]-acetophenon mit CH_3I und methylalkoholischem Kali (FEUERSTEIN, MUSCULUS, *B.* **34**, 410). — Dickflüssiges Öl. Kp_{20}: 223°. Färbt sich allmählich grün.

α-Oxo-α-phenyl-γ-[2-acetoxy-phenyl]-propan, β-[2-Acetoxy-phenyl]-propiophenon $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-[2-Oxy-benzyl]-acetophenon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 719). — Nadeln. F: 65—66°.

α-Oxo-α-phenyl-γ-[5-brom-2-oxy-phenyl]-propan, β-[5-Brom-2-oxy-phenyl]-propiophenon $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von verd. Mineralsäuren auf [5-Brom-2-oxy-benzal]-diacetophenon $HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ (F., v. K., *B.* **31**, 718, 719). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 94—95°.

Acetat $C_{17}H_{15}O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Täfelchen. F: 67° (F., v. K., *B.* **31**, 719).

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[2-acetoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-β-[2-acetoxy-phenyl]-propiophenon, 2-Acetoxy-chalkon-dibromid $C_{17}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 2-Acetoxy-chalkon, gelöst in CS_2, und 2 At.-Gew. Brom (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 235). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 134—135° (B., v. K.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol (B., v. K.). — Beim Kochen mit Kupferpulver (und Alkohol) wird 2-Acetoxy-chalkon zurückgebildet (B., v. K.). Mit alkoh. Kalilauge entsteht 2-Benzoyl-cumaron (Syst. No. 2468) (v. K., TAMBOR, *B.* **29**, 237).

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[5-brom-2-äthoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-β-[5-brom-2-äthoxy-phenyl]-propiophenon, 5-Brom-2-äthoxy-chalkon-dibromid $C_{17}H_{15}O_2Br_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von 2 At.-Gew. Brom, gelöst in CS_2, in die Lösung von 5-Brom-2-äthoxy-chalkon in CS_2 (v. K., OPPELT, *B.* **29**, 247). Aus rohem 2-Äthoxy-chalkon (hergestellt aus Salicylaldehyd-äthyläther und Acetophenon in Gegenwart von Natronlauge) in CS_2-Lösung und Brom (v. K., O.). — Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 165°.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-β-[5-brom-2-acetoxy-phenyl]-propiophenon, 5-Brom-2-acetoxy-chalkon-dibromid $C_{17}H_{13}O_3Br_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 2 At.-Gew. Brom in die Lösung von 5-Brom-2-acetoxy-chalkon in CS_2 (v. K., O., *B.* **29**, 246). — Weiße Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 158—160°. Leicht löslich in heißem Benzol, sehr schwer in kochendem Alkohol.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[x.x-dibrom-2-oxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-β-[x.x-dibrom-2-oxy-phenyl]-propiophenon, x.x-Dibrom-2-oxy-chalkon-dibromid $C_{15}H_{10}O_2Br_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_2Br_2\cdot OH$. *B.* Man trägt Brom, gelöst in Eisessig, in die Lösung von 2-Oxy-chalkon in Eisessig ein, solange die Farbe der Bromlösung noch verschwindet (HARRIES, BUSSE, *B.* **29**, 379). — Gelbliche Nadeln (aus warmem Eisessig). F: 167—168°.

4. ***Phenyl-[β-(3-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, α-Oxo-α-phenyl-γ-[3-oxy-phenyl]-propan, ω-[3-Oxy-benzyl]-acetophenon, β-[3-Oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[3-acetoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-β-[3-acetoxy-phenyl]-propiophenon, 3-Acetoxy-chalkon-dibromid $C_{17}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Brom in CS_2 in eine

Lösung von 3-Acetoxy-chalkon in CS_2 (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 235). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$ und CS_2.

5. ***Phenyl-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, α-Oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, ω-[4-Oxy-benzyl]-acetophenon, β-[4-Oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

γ-Chlor-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, β-Chlor-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon, Anisalacetophenon-hydrochlorid B $C_{16}H_{15}O_2Cl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisalacetophenon-bis-hydrochlorid A (S. 192) beim Stehen mit HCl-gesättigtem Petroläther bei 10—15° (VORLÄNDER, *A.* **341**, 38). — Farblose Blättchen oder Tafeln (aus Petroläther). F: 86—88° (Zers.).

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon, Anisalacetophenon-dibromid, 4-Methoxy-chalkon-dibromid $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-chalkon in äther. Lösung und der entsprechenden Menge Brom (POND, MAXWELL, NORMAN, *Am. Soc.* **21**, 966; P., SHOFFSTALL, *Am. Soc.* **22**, 667). Durch 12-stdg. Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure auf α-Brom-β-methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon (WERNER, CHOROWER, *B.* **39**, 35). — Weiße Prismen (aus Äthylacetat). F: 139—140° (Zers.) (P., SH.), 138—139° (W., CH.). Kann aus Alkohol nicht unverändert umkrystallisiert werden (P., SH.). Schwer löslich in Äther (P., SH.). — Liefert beim Erwärmen mit wasserhaltigem Aceton α-Brom-β-oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (W., CH.). Geht bei kurzem Kochen mit Methylalkohol in α-Brom-β-methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon über; analog erhält man mit Äthylalkohol α-Brom-β-äthoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon (P., SH.; vgl. W., CH.). Beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Natriummethylat entstehen α-Brom-4-methoxy-chalkon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ und α-Brom-β-methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon; kocht man mit 2 Mol.-Gew. Natriummethylat und dann mit konz. Salzsäure oder Essigsäure, so erhält man ω-Anisoyl-acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ und geringe Mengen α.β-Dioxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon (?) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (?) (Syst. No. 802) (P., M., N.; P., SH.). Gibt in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol (Syst. No. 4227) (P., SH.).

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-acetoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-β-[4-acetoxy-phenyl]-propiophenon, 4-Acetoxy-chalkon-dibromid $C_{17}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Längliche Blättchen (aus Alkohol). F: 148° (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 236).

6. ***Phenyl-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-keton, γ-Oxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-[α-Oxy-benzyl]-acetophenon, β-Oxy-β-phenyl-propiophenon, Phenyl-phenacyl-carbinol*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

β-Nitro-γ-äthoxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-Nitro-ω-[α-äthoxy-benzyl]-acetophenon, α-Nitro-β-äthoxy-β-phenyl-propiophenon $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenondinitrür (s. u.) oder aus ω-Nitro-ω-benzal-acetophenon beim Kochen mit Alkohol (WIELAND, *A.* **328**, 193, 240). — Farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 119°. Kp_{10}: etwa 155° (fast ohne Zers.). Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, heißem Alkohol, Benzol und Eisessig. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 185° unter Bildung von HCN und Benzoesäureester. Ziemlich beständig gegen Säuren. Löst sich in alkoh. Kali sofort unter Gelbfärbung und teilweiser Zersetzung; die Zersetzung durch alkoh. Kali führt zu Benzoesäure, Benzaldehyd, β-Nitro-α-äthoxy-styrol (Bd. VI, S. 564) und harzigen Produkten.

β-Nitro-γ-nitrosyloxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, α-Nitro-β-nitrosyloxy-β-phenyl-propiophenon, Benzalacetophenondinitrür $C_{15}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot CH(O \cdot NO) \cdot C_6H_5$. *B.* Neben Bis-[β-nitro-α-oxy-γ-oximino-α-phenyl-γ-(4-nitro-phenyl)-propyl]-äther $[O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C({:}N \cdot OH) \cdot CH(NO_2) \cdot C(OH)(C_6H_5)]_2O$ (Bd. VII, S. 772) und ω-[4.α-Dinitro-benzal]-acetophenon (Bd. VII, S. 483) bei der Einw. nitroser Gase auf Benzalacetophenon in Benzol unter Kühlung (WIELAND, *A.* **328**, 182, 236). — Öl. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Zersetzt sich heftig beim Erhitzen im Vakuum auf 110°. Zerfällt beim Stehen an der Luft unter Trübung in Benzoesäure, Blausäure, Oxyde des Stickstoffs und Wasser; dieselben Verbindungen werden beim Ansäuern der tiefrot gefärbten Lösung in Alkalien erhalten. Ätherisches NH_3 bewirkt Spaltung in Benzaldehyd, ω-Nitro-acetophenon und salpetrige Säure. Beim Schütteln der äther. Lösung mit kalter 2%iger Natronlauge entsteht als Hauptprodukt, unter Abspaltung von salpetriger Säure, ω-Nitro-ω-benzal-acetophenon. Heißer Alkohol zerlegt in ω-Nitro-ω-[α-äthoxy-benzyl]-acetophenon und Äthylnitrit.

γ-Äthylsulfon-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-[α-Äthylsulfon-benzyl]-acetophenon, β-Äthylsulfon-β-phenyl-propiophenon $C_{17}H_{18}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von ω-[α-Äthylthio-benzyl]-acetophenon-diäthylmercaptol (s. u.) in CCl_4-Lösung mit $KMnO_4$-Lösung neben α.α.γ-Tris-äthylsulfon-α.γ-diphenyl-propan (s. u.) (POSNER, *B.* **34**, 1403; vgl. P., *B.* **35**, 800). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Alkohol.

γ-Isoamylthio-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-[α-Isoamylthio-benzyl]-acetophenon, β-Isoamylthio-β-phenyl-propiophenon $C_{20}H_{24}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_5H_{11}) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2 g Benzalacetophenon in wenig Benzol, 1 g Isoamylmercaptan und 3 Tropfen Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 463). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 49—50°.

γ-Isoamylsulfon-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-[α-Isoamylsulfon-benzyl]-acetophenon, β-Isoamylsulfon-β-phenyl-propiophenon $C_{20}H_{24}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_5H_{11}) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon durch Kondensation mit Isoamylmercaptan in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder $ZnCl_2$ und Oxydation des entstehenden Öles mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 809). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142—143°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

γ-Phenylthio-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-[α-Phenylthio-benzyl]-acetophenon, β-Phenylthio-β-phenyl-propiophenon $C_{21}H_{18}OS = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenylmercaptan und Benzalacetophenon durch Kondensation in Gegenwart von Chlorwasserstoff (POSNER, *B.* **35**, 809) oder von einigen Tropfen Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 464). Aus ω-Brom-ω-benzal-acetophenon und Phenylmercaptan in Gegenwart von Piperidin (R.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121° (P.), 120—121° (R.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Äther (P.).

γ-Phenylsulfon-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-[α-Phenylsulfon-benzyl]-acetophenon, β-Phenylsulfon-β-phenyl-propiophenon $C_{21}H_{18}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation des ω-[α-Phenylthio-benzyl]-acetophenons mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 810). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160—161°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig.

γ-p-Tolylsulfon-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-[α-p-Tolylsulfon-benzyl]-acetophenon, β-p-Tolylsulfon-β-phenyl-propiophenon $C_{22}H_{20}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht beim Vermischen der alkoh. Lösungen von p-Toluolsulfinsäure und Benzalacetophenon (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°.

γ-Benzylsulfon-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-[α-Benzylsulfon-benzyl]-acetophenon, β-Benzylsulfon-β-phenyl-propiophenon $C_{22}H_{20}O_3S = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzalacetophenon und Benzylmercaptan durch Kondensation mit Chlorwasserstoff und mehrmalige Oxydation des erhaltenen Öles mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 808). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

γ-Rhodan-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan, ω-[α-Rhodan-benzyl]-acetophenon, β-Rhodan-β-phenyl-propiophenon $C_{16}H_{13}ONS = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CN) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 7,4 g ω-[α-Chlor-benzyl]-acetophenon, $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit 4,4 g Rhodankalium und Alkohol (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 959). — Glänzende Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 88—89°. Löslich in Alkohol usw. mit himmelblauer Fluorescenz. — Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung entsteht 1.3.5-Triphenyl-pyrazol-dihydrid (Syst. No. 3487).

α.α.γ-Tris-äthylthio-α.γ-diphenyl-propan, ω-[α-Äthylthio-benzyl]-acetophenon-diäthylmercaptol, β-Äthylthio-β-phenyl-propiophenon-diäthylmercaptol $C_{21}H_{28}S_3 = C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Man sättigt ein Gemisch von Benzalacetophenon und 3 Mol.-Gew. Äthylmercaptan in Eisessiglösung mit Chlorwasserstoff und läßt einige Stunden stehen (POSNER, *B.* **34**, 1403; vgl. P., *B.* **35**, 800). — Öl, welches sich beim Kochen unter Mercaptanabspaltung zersetzt. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in CCl_4 liefert es neben dem entsprechenden Trisulfon (s. u.) unter Abspaltung zweier Moleküle Mercaptan ω-[α-Äthylsulfon-benzyl]-acetophenon (s. o.).

α.α.γ-Tris-äthylsulfon-α.γ-diphenyl-propan $C_{21}H_{28}O_6S_3 = C_6H_5 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.α.γ-Tris-äthylthio-α.γ-diphenyl-propan (s. o.) durch Oxydation in CCl_4-Lösung mit Kaliumpermanganatlösung neben ω-[α-Äthylsulfon-benzyl]-acetophenon (s. o.), von dem es durch seine leichte Löslichkeit in Alkohol getrennt werden kann (P., *B.* **34**, 1405). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

α.α.γ-Tris-benzylsulfon-α.γ-diphenyl-propan $C_{36}H_{34}O_6S_3 = C_6H_5 \cdot C(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Benzalacetophenon mit Benzylmercaptan in Gegenwart von Chlorwasserstoff + Chlorzink und Oxydation des entstehenden

Öles mit $KMnO_4$ in CCl_4 oder Eisessig; das Trisulfon wird durch seine Unlöslichkeit in Alkohol von dem gleichzeitig entstehenden ω-[α-Benzylsulfon-benzyl]-acetophenon (S. 182) getrennt (P., *B.* **35**, 808). — Nadeln (aus viel Alkohol). F: 217°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig.

7. ***4'-Oxy-α'-oxo-α-methyl-dibenzyl, [4-Oxy-phenyl]-α-phenäthyl-keton, α-Oxo-β-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-propan, 4-Oxy-ms-methyl-desoxybenzoin*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4-Methoxy-ms-methyl-desoxybenzoin $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methoxy-desoxybenzoin mit Natriumäthylat und CH_3I (NEY, *B.* **21**, 2451). — Öl. Kp: 330°.

8. ***4-Oxy-α-oxo-2-methyl-dibenzyl, [4-Oxy-2-methyl-phenyl]-benzyl-keton, 4-Phenacetyl-m-kresol, 4-Oxy-2-methyl-desoxybenzoin*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Bei 1-stdg. Erwärmen von m-Kresol mit Phenylessigsäure und Chlorzink auf 200° (BLAU, *M.* **26**, 1163). — F: 142°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig. Beim Kochen mit 70%iger Kalilauge entsteht Toluol und 4-Oxy-2-methyl-benzoesäure.

9. ***4-Oxy-α-oxo-3-methyl-dibenzyl, [4-Oxy-3-methyl-phenyl]-benzyl-keton, 4-Phenacetyl-o-kresol, 4-Oxy-3-methyl-desoxybenzoin*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Phenylessigsäure mit o-Kresol und Chlorzink auf 180—200° (BLAU, *M.* **26**, 1149). Beim Erwärmen einer Lösung von Phenylessigsäurechlorid und o-Kresol in Nitrobenzol mit Aluminiumchlorid im Wasserbade (B.). — Gelbliche bis rötlichweiße Krystalle (aus heißem Wasser). F: 152°. Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Mit CrO_3 in viel siedendem Eisessig entsteht 4-Oxy-3-methyl-benzil. Reduktion mit Natriumamalgam: B., *M.* **26**, 1159. Beim Kochen mit 70%iger Kalilauge entstehen Toluol und 3-Methyl-4-oxy-benzoesäure.

4-Acetoxy-3-methyl-desoxybenzoin $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim 3—4-stdg. Kochen von 4-Oxy-3-methyl-desoxybenzoin mit Essigsäureanhydrid (BLAU, *M.* **26**, 1154). — Weiße Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 73°.

4-Oxy-3-methyl-desoxybenzoin-oxim $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von 4-Oxy-3-methyl-desoxybenzoin mit einer durch Natriumcarbonat neutralisierten wäßr. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (B., *M.* **26**, 1155). — Quadratische Blättchen oder weiße Nädelchen (aus 95%igem Alkohol). F: 158°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem, löslich in heißem Eisessig.

ms-Brom-4-oxy-3-methyl-desoxybenzoin $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 3-Methyl-4-oxy-desoxybenzoin und Brom in Eisessig bei 80° (B., *M.* **26**, 1160). — Krystalle. F: 132°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Mit Silbernitratlösung entsteht AgBr.

ms-Jod-4-oxy-3-methyl-desoxybenzoin $C_{15}H_{13}O_2I = C_6H_5 \cdot CHI \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 3-Methyl-4-oxy-desoxybenzoin in Boraxlösung und Jod in Jodkaliumlösung (B., *M.* **26**, 1161). — Gelbe, seidenglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Löslich in warmem Alkohol, Eisessig und Äther, sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Mit Silbernitratlösung entsteht AgI.

10. ***4-Oxy-α-oxo-3.5-dimethyl-diphenylmethan, Phenyl-[4-oxy-3.5-dimethyl-phenyl]-keton, 4-Benzoyl-vic.-m-xylenol, 4-Oxy-3.5-dimethyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Bei 3-stdg. Erwärmen von 4-Methoxy-3.5-dimethyl-benzophenon mit der gleichen Menge Aluminiumchlorid auf 100—110° (AUWERS, MARKOVITS, *B.* **41**, 2339). — Farblose Blättchen (aus verd. Eisessig). F: 141° bis 142°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Eisessig und Alkohol.

4-Methoxy-3.5-dimethyl-benzophenon $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[2.6-dimethyl-phenyl]-äther und Benzoylchlorid nach der FRIEDEL-CRAFTSschen Methode (A., M., *B.* **41**, 2339). — Krystallmasse. F: 44°.

11. ***x-Benzoyl-asymm.-o-xylenol*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen des Benzoesäure-[3.4-dimethyl-phenyl]-esters mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von $ZnCl_2$ auf 110° und Verseifung des gebildeten Benzoats $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 905) mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (BARTOLOTTI, LINARI, *G.* **32** I, 498). —

Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 110—111°. Löslich in den üblichen Solvenzien. Löslich in Alkalien mit Gelbfärbung. Die wäßr.-alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ schwarz.

Methyläther $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von 5 g x-Benzoyl-asymm.-o-xylenol in eine Lösung von 2,5 g KOH in 12 ccm $CH_3\cdot OH$ und Kochen der Lösung mit 8 g CH_3I (B., L., *G.* **32** I, 502). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 82,5° bis 83°.

Acetat $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 1 Tl. x-Benzoyl-asymm.-o-xylenol mit 4 Tln. Acetanhydrid und 0,75 Tln. geschmolzenem Natriumacetat (B., L., *G.* **32** I, 501). — Farblose Schüppchen (aus verd. Alkohol). F: 74° bis 74,5°.

Oxime $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$.

a) Niedriger schmelzende Form $C_{15}H_{15}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH \\ N\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Neben dem stereoisomeren Oxim bei 24-stdg. Stehen einer wäßr.-alkoh. Lösung von 1 Tl. x-Benzoyl-asymm.-o-xylenol und 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin mit 2 Tln. Natriumhydroxyd; man trennt die Oxime durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol, in welchem das niedriger schmelzende Oxim weniger löslich ist (B., L., *G.* **32** II, 273). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140,5—141,5°. Geht durch Chlorwasserstoff oder durch Erhitzen auf 170° in das höherschmelzende Oxim über.

b) Höher schmelzende Form $C_{15}H_{15}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH \\ HO\cdot N \end{matrix}$. *B.* S. o. bei dem niedriger schmelzenden Oxim; das entstandene Gemisch der stereoisomeren Oxime erhitzt man auf 170° (B., L., *G.* **32** II, 274). — Glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 165—166°.

x-Brom-x-benzoyl-asymm.-o-xylenol $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6HBr(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus x-Benzoyl-asymm.-o-xylenol und überschüssigem Brom (B., L., *G.* **32** II, 272). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 134—135°. Wenig löslich in Alkohol.

12. ***x-Benzoyl-asymm.-m-xylenol*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Man kocht Benzoesäure-[2.4-dimethyl-phenyl]-ester in Chloroform mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ und verseift das entstandene Benzoat $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ mit alkoh. Kaliumhydroxyd (LINARI, *G.* **33** II, 60). — Blättchen (aus Alkohol). F: 145—146°. Schwer löslich in Alkalien unter Gelbfärbung.

Methyläther $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus x-Benzoyl-asymm.-m-xylenol, Methyljodid und KOH in Methylalkohol (L., *G.* **33** II, 63). — Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 52,5—53°.

x.x-Dibrom-x-benzoyl-asymm.-m-xylenol $C_{15}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6Br_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus x-Benzoyl-asymm.-m-xylenol und überschüssigem Brom (L., *G.* **33** II, 64). — Nadeln (aus wasserhaltigem Alkohol). F: 161—162°.

13. ***x-Benzoyl-p-xylenol*** $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. Benzoesäure-[2.5-dimethyl-phenyl]-ester mit 1,14 Tln. Benzoylchlorid in Gegenwart von 1 Tl. $ZnCl_2$ und Verseifung des entstandenen Benzoats $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$ in alkoh. Lösung mit wäßr.-alkoh. Natriumhydroxyd (BARTOLOTTI, LINARI, *G.* **32** I, 495). — Gelbe glänzende Schüppchen (aus Alkohol). F: 166—167°. Löslich in Alkalien mit Gelbfärbung.

Methyläther $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 5 g x-Benzoyl-p-xylenol und 2,5 g Kaliumhydroxyd in 12 ccm Methylalkohol mit 8 g CH_3I (B., L., *G.* **32** I, 497). — Dicke farblose Flüssigkeit. Kp_{10}: 194—195°. Sehr leicht löslich in den üblichen Solvenzien.

Acetat $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von x-Benzoyl-p-xylenol mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat im Ölbade (B., L., *G.* **32** I, 496). — Tafelförmige Krystalle (aus etwas verd. Alkohol). F: 62—62,5°. Unlöslich in Alkalien.

x-Brom-x-benzoyl-p-xylenol $C_{15}H_{13}O_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2Br(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintröpfeln von überschüssigem Brom in eine Lösung des x-Benzoyl-p-xylenols in Essigsäure (B., L., *G.* **32** II, 271). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 115—116°.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{16}O_2$.

1. ***Benzyl-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, β-Oxo-α-phenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

γ.δ-Dibrom-β-oxo-α-phenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-butan, [Benzyl-(4-methoxy-styryl)-keton]-dibromid $C_{17}H_{16}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzyl-[4-methoxy-styryl]-keton in Chloroformlösung durch Brom (GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 756). — Farblose Tafeln (aus Äther). F: 116—117° (Zers.).

2. ***Phenyl-[β-oxy-β-phenyl-propyl]-keton, γ-Oxy-α-oxo-α.γ-diphenyl-butan, β-Oxy-β-phenyl-butyrophenon*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(OH)\cdot C_6H_5$.

γ-Isoamylsulfon-α-oxo-α.γ-diphenyl-butan $C_{21}H_{26}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(SO_2\cdot C_5H_{11})\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dypnon $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(CH_3)\cdot C_6H_5$ und Isoamylmercaptan durch Kondensation mit Chlorwasserstoff oder $ZnCl_2$ und Oxydation des erhaltenen Öles mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 810). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

γ-Phenylthio-α-oxo-α.γ-diphenyl-butan $C_{22}H_{20}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(S\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dypnon und Phenylmercaptan durch Kondensation in Gegenwart von Chlorwasserstoff allein oder in Verbindung mit Chlorzink (P., *B.* **35**, 811). — Dunkelgelbes dickflüssiges Öl.

γ-Phenylsulfon-α-oxo-α.γ-diphenyl-butan $C_{22}H_{20}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus γ-Phenylthio-α-oxo-α.γ-diphenyl-butan durch Oxydation mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 811). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 100°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

γ-Benzylsulfon-α-oxo-α.γ-diphenyl-butan $C_{23}H_{22}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dypnon und Benzylmercaptan durch Kondensation mit Chlorwasserstoff oder Chlorzink und Oxydation des erhaltenen Gemisches mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 810). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig.

α.α.γ-Tris-äthylthio-α.γ-diphenyl-butan $C_{22}H_{30}S_3 = C_6H_5\cdot C(S\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(S\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dypnon und Äthylmercaptan durch Einw. von Chlorzink (P., *B.* **34**, 1405). — Öl. Wird in CCl_4-Lösung durch $KMnO_4$ zu dem entsprechenden Trisulfon (s. u.) oxydiert.

α.α.γ-Tris-äthylsulfon-α.γ-diphenyl-butan $C_{22}H_{30}O_6S_3 = C_6H_5\cdot C(SO_2\cdot C_2H_5)_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3)(SO_2\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation des α.α.γ-Tris-äthylthio-α.γ-diphenyl-butans in CCl_4-Lösung mit $KMnO_4$ (P., *B.* **34**, 1405). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120—120,5° (P.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (P.). Ist sehr giftig (HILDEBRANDT, *A. Pth.* **53**, 93).

3. ***γ-Oxy-α-oxo-β-methyl-α.γ-diphenyl-propan, α-[α-Oxy-benzyl]-propiophenon*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

γ-Benzylsulfon-α-oxo-β-methyl-α.γ-diphenyl-propan, α-[α-Benzylsulfon-benzyl]-propiophenon $C_{23}H_{22}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH(SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation des aus α-Benzal-propiophenon und Benzylmercaptan erhaltenen, öligen Produktes (POSNER, *B.* **37**, 507). — Prismen (aus Alkohol). F: 152—153°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser.

4. ***[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, 4-Oxy-3-methyl-β-phenyl-propiophenon*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-propan, [(4-Oxy-3-methyl-phenyl)-styryl-keton]-dibromid $C_{16}H_{14}O_2Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus [4-Oxy-3-methyl-phenyl]-styryl-keton und Brom in Äther unter Kühlung (NEURATH, *M.* **27**, 1155). — Gelbrote Krystalle (aus Äther). F: 135° (korr.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

5. ***p-Tolyl-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, α-Oxo-γ-[2-oxy-phenyl]-α-p-tolyl-propan, 4-Methyl-β-[2-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

β.γ-Dibrom-α-oxo-γ-[2-acetoxy-phenyl]-α-p-tolyl-propan, [p-Tolyl-(4-acetoxy-styryl)-keton]-dibromid $C_{18}H_{16}O_3Br_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.*

Aus 4-Methyl-ω-[2-acetoxy-benzal]-acetophenon und 2 Atomen Brom in CS_2 (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **29**, 239). — Tafeln. F: 136—137°.

6. ***4'-Oxy-a'-oxo-a-äthyl-dibenzyl, [4-Oxy-phenyl]-[a-phenyl-propyl]-keton, a-Oxo-β-phenyl-a-[4-oxy-phenyl]-butan, 4-Oxy-ms-äthyl-desoxybenzoin*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-ms-äthyl-desoxybenzoin $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methoxy-desoxybenzoin mit Natriumäthylat und C_2H_5I (NEY, *B.* **21**, 2453). — Säulen. F: 47°.

7. ***a'-Oxy-a-oxo-2.2'-dimethyl-dibenzyl, o-Tolyl-[a-oxy-2-methyl-benzyl]-keton, 2.2'-Dimethyl-benzoin, o-Toluoin*** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Toluylaldehyd mit KCN in 60%igem Alkohol beim Kochen oder beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 60° (EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1689). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 79°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Äther.

8. ***a'-Oxy-a-oxo-4.4'-dimethyl-dibenzyl, p-Tolyl-[a-oxy-4-methyl-benzyl]-keton, 4.4'-Dimethyl-benzoin, p-Toluoin*** $C_{16}H_{16}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 10 Tln. p-Toluylaldehyd mit 2 Tln. KCN und 30 Tln. 50%igem Alkohol; man schüttelt nach dem Erkalten, bis sich p-Toluoin ausscheidet (STIERLIN, *B.* **22**, 380; vgl. auch GATTERMANN, *A.* **347**, 364; EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1689). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (SALOMON, *C.* **1900** I, 713; *A.* **347**, 364; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 200). F: 88—89° (ST.), 87—88° (G.). Nicht unzersetzt flüchtig. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Eisessig, Benzol (ST.) und Ligroin (SA., *C.* **1900** I, 713). — Liefert beim Kochen mit konz. Salpetersäure 4.4'-Dimethyl-benzil (ST.). Gibt bei der Reduktion mit Zink und alkoh. Salzsäure 4.4'-Dimethyl-desoxybenzoin (ST.). Liefert beim Kochen mit 20%iger Kalilauge unter Durchsaugen von Luft 4.4'-Dimethyl-benzilsäure (GISIGER, *B.* **39**, 3589). Wird durch rauchende Schwefelsäure grün gefärbt (ST.).

p-Toluoinacetat $C_{18}H_{18}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus p-Toluoin und Acetylchlorid (STIERLIN, *B.* **22**, 381). — Krystalle. F: 100°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

9. ***eso-Benzoyl-pseudocumenol*** $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot OH$. *B.* Aus dem entsprechenden Benzoylpseudocumidin $C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(CH_3)_3\cdot NH_2$ durch Behandlung seines Sulfats mit $NaNO_2$ in angesäuertem Wasser (FROEHLICH, *B.* **17**, 1806). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 187°. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{18}O_2$.

1. ***β-Phenäthyl-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-keton, a-Oxy-γ-oxo-a.ε-diphenyl-pentan, a-Benzyl-a'-[a-oxy-benzyl]-aceton*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

δ.ε-Dibrom-a-p-tolylsulfon-γ-oxo-a.ε-diphenyl-pentan $C_{24}H_{22}O_3Br_2S = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ε-p-Tolylsulfon-γ-oxo-a.ε-diphenyl-a-amylen und Brom in Chloroform (REIMER, *Bryn Mawr College Monographs* **1**, Nr. 2, S. 25; KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 182). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204° (Gasentwicklung) (R.). Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol; unlöslich in Äther, Aceton, Eisessig (K., R.).

2. ***Phenyl-[β-(4-oxy-phenyl)-butyl]-keton, a-Oxo-a-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-pentan, β-[4-Oxy-phenyl]-valerophenon*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

a-Oxo-a-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-pentan, β-[4-Methoxy-phenyl]-valerophenon $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther auf Anisalacetophenon (KOHLER, *Am.* **38**, 550). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 58°.

a-Oximino-a-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-pentan, β-[4-Methoxy-phenyl]-valerophenon-oxim $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus β-[4-Methoxy-phenyl]-valerophenon in üblicher Weise (K., *Am.* **38**, 550). — Prismen (aus Ligroin). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Ligroin.

3. ***[4-Oxy-phenyl]-[β-phenyl-butyl]-keton, α-Oxo-γ-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-pentan, 4-Oxy-β-phenyl-valerophenon*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Oxo-γ-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-pentan, 4-Methoxy-β-phenyl-valerophenon $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-ω-benzal-acetophenon durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **38**, 551). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 85°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

α-Oximino-γ-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-pentan, 4-Methoxy-β-phenyl-valerophenon-oxim $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-β-phenyl-valerophenon in der üblichen Weise (K., *Am.* **38**, 551). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 72°.

4. ***6-Oxy-α-oxo-3-tert.-butyl-diphenylmethan, Phenyl-[6-oxy-3-tert.-butyl-phenyl]-keton, 4-tert.-Butyl-2-benzoyl-phenol, 6-Oxy-3-tert.-butyl-benzophenon*** $C_{17}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3[C(CH_3)_3]\cdot OH$.

4-tert.-Butyl-2-benzoyl-anisol, 6-Methoxy-3-tert.-butyl-benzophenon $C_{18}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3[C(CH_3)_3]\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[4-tert.-butyl-phenyl]-äther, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (DAINS, *Am.* **17**, 116). — Flüssig.

6. **α'-Oxy-α-oxo-3.5.3'.5'-tetramethyl-dibenzyl, [3.5-Dimethyl-phenyl]-[α-oxy-3.5-dimethyl-benzyl]-keton, 3.5.3'.5'-Tetramethyl-benzoin** $C_{18}H_{20}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-benzaldehyd durch Cyankalium in siedendem Alkohol (WEILER, *B.* **33**, 341). — Gelbliche Tafeln aus Alkohol. F: 93—94°. Leicht löslich in Ligroin. — Wird durch rauchende Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor bei 180° zu 3.5.3'.5'-Tetramethyl-dibenzyl reduziert. Die siedende alkoh. Lösung gibt mit konz. Kalilauge eine schmutzigrote Färbung; beim Erkalten fallen Nadeln vom Schmelzpunkt 138° aus.

7. **[β-(4-Oxyphenyl)-äthyl]-[δ-phenyl-butyl]-keton, ε-Oxo-α-phenyl-η-[4-oxy-phenyl]-heptan** $C_{19}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.β.γ.δ.ζ.η-Hexabrom-ε-oxo-α-phenyl-η-[4-methoxy-phenyl]-heptan, [Anisal-cinnamal-aceton]-hexabromid $C_{20}H_{18}O_2Br_6 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Anisal-cinnamal-aceton und 6 At.-Gew. Brom in Chloroform (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 81). — Weiße Krystalle (aus Äther). F: 144°. Löslich in konz. Schwefelsäure ohne sofortige Färbung, dann unter Violettfärbung und Abscheidung eines bläulichen Niederschlages.

8. **α'-Oxy-α-oxo-4.4'-diisopropyl-dibenzyl, [4-Isopropyl-phenyl]-[α-oxy-4-isopropyl-benzyl]-keton, 4.4'-Diisopropyl-benzoin, Cuminoin** $C_{20}H_{24}O_2 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei $1^1/_2$ stdg. Kochen von 10 g Cuminol mit 10 g H_2O, 2 g reinem Cyankalium und 20 g Alkohol; die Mutterlauge vom abgeschiedenen Cuminoin gibt beim Kochen mit 3 g KCN noch Cuminoin (BOESLER, *B.* **14**, 324; vgl. dazu WIDMAN, *B.* **14**, 609; HOFFMANN, *B.* **23**, 2064; SMITH, *B.* **26**, 63; BILTZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 295; EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1689). Durch Erwärmen von Cuminil $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ mit $SnCl_2$, Salzsäure und Alkohol (APITZSCH, *B.* **40**, 1803). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (BOE.), 101° (W.), 99—100° (E., AHL.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin (BOE.). — Gibt bei der Einw. von Chlor (BOE.) oder von Chromsäure in Eisessig (W.) Cuminil. Liefert bei der elektrolytischen Oxydation in Acetonlösung in Gegenwart von verd. Schwefelsäure Cuminsäure, Cuminol und Teer (LAW, *Soc.* **89**, 1444). Reduziert schon in der Kälte FEHLINGsche Lösung (BOE.). Beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Natriumamalgam entstehen Hydrocuminoin (Bd. VI, S. 1019) und eine bei 186—194° schmelzende Verbindung (BOE.). Bei der Einw. von Zinn und alkoh. Salzsäure erhält man neben etwas Hydrocuminoin als Hauptprodukt Desoxycuminoin $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$ (Bd. VII, S. 464) (BOE.). Bei der elektrolytischen Reduktion in alkoh.-alkal. Lösung entstehen α.β.γ.δ-Tetraoxy-α.β.γ.δ-tetra-p-cumyl-butan (Bd. VI, S. 1183) und etwas Cuminil (LAW, *Soc.* **89**, 1518, 1526). Die alkoh. Lösung des Cuminoins wird durch Natronlauge blauviolett gefärbt (BOE.). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Acetophenon und KCN entsteht ms-Phenacyl-desoxycuminoin (Bd. VII, S. 833) (SM.).

Cuminoinacetat $C_{22}H_{26}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Cuminoin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (WIDMAN, *B.* **14**, 610). — Schiefe vierseitige Prismen oder Tafeln (aus verd. alkoh. Lösung). F: 75°. Äußerst leicht löslich in Alkohol.

Cuminoinsemicarbazon $C_{21}H_{27}O_2N_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim mehrtägigen Stehen der auf 40° erwärmten Lösungen von 1 g Cuminoin, 0,6 g Kaliumacetat in 20 g Alkohol und 0,6 g salzsaurem Semicarbazid in 2,5 g Wasser (BILTZ, STELLBAUM, *A.* **339**, 278). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, sehr wenig in Benzol, Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin.

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_8O_2$.

1. ***1-Oxy-9-oxo-fluoren, 1-Oxy-fluorenon*** $C_{13}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Auflösen von 3-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure (STAEDEL, *B.* **28**, 113). Durch Kochen von diazotiertem 2.2'-Diamino-benzophenon mit Wasser, neben Xanthon (ST., *B.* **28**, 112; HEYL, *B.* **31**, 3034). Durch Verkochen von diazotiertem 1-Amino-fluorenon (GOLDSCHMIEDT, *M.* **23**, 895). — *Darst.:* HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 442). — Gelbe Nädelchen. F: 115° (ST.; H.). Flüchtig mit Wasserdampf (H., *J. pr.* [2] **59**, 443). — Liefert beim Schmelzen mit Kali 3-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) (ST.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter Farbe (ST.). — Ammoniumsalz. Weiße Nadeln (H.). — $NaC_{13}H_7O_2$. Rotgelbe Blätter (aus Wasser) (H.). — Kaliumsalz. Goldgelbe Blätter oder Nadeln (H.). — Silbersalz. Roter Niederschlag (H.).

1-Methoxy-fluorenon $C_{14}H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{13}H_7:O$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Oxy-fluorenons und CH_3I im geschlossenen Rohr bei 90—100° (HEYL, *J. pr.* [2] **59**, 453). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141,5—142,5°.

1-Äthoxy-fluorenon $C_{15}H_{12}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{13}H_7:O$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Oxy-fluorenons und C_2H_5I im geschlossenen Rohr bei 90—100° (H., *J. pr.* [2] **59**, 453). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 99—100°.

1-Benzyloxy-fluorenon $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{13}H_7:O$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 1-Oxy-fluorenons und Benzylchlorid in Alkohol im Wasserbade (H., *J. pr.* [2] **59**, 452). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 93—94°.

1-Acetoxy-fluorenon $C_{15}H_{10}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{13}H_7:O$. *B.* Beim Kochen von 1-Oxy-fluorenon mit Essigsäureanhydrid (H., *J. pr.* [2] **59**, 450). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130—131°.

1-Oxy-fluorenon-oxim $C_{13}H_9O_2N = HO\cdot C_{13}H_7:N\cdot OH$. *B.* Aus 1-Oxy-fluorenon, salzsaurem Hydroxylamin und NaOH in wäßr.-alkoh. Lösung (H., *J. pr.* [2] **59**, 448). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 169—170°.

2. ***2-Oxy-9-oxo-fluoren, 2-Oxy-fluorenon*** $C_{13}H_8O_2$ = [Formel: Fluorenon mit CO und ·OH]. *B.* Durch Kochen von diazotiertem 2-Amino-fluorenon mit Wasser (DIELS, *B.* **34**, 1767). — Alizarinrote Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). Sintert bei ca. 200°, schmilzt bei 210—211° (korr.), sublimiert jedoch schon vor dem Schmelzen. Schwer löslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol und Äther. Leicht löslich in Alkalien, schwerer in Ammoniak mit weinroter Farbe.

2-Methoxy-fluorenon $C_{14}H_{10}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{13}H_7:O$. *B.* Aus 2-Oxy-fluorenon durch Methylierung mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Alkali (WERNER, GROB, *A.* **322**, 168). Bei der Destillation von 2-Methoxy-phenanthrenchinon mit Natronkalk (W., REKNER, SCHWABACHER, *A.* **322**, 165). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78°.

3. ***3-Oxy-9-oxo-fluoren, 3-Oxy-fluorenon*** $C_{13}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methoxy-fluorenon (S. 189) mit $AlCl_3$ auf 150° (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4279). Durch längeres Erhitzen der 3-Oxy-fluorenon-carbonsäure-(2) auf Schmelztemperatur (ERRERA, LA SPADA, *G.* **35** II, 546). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 225° (U., B.), 228—229° (E., LA SP.). Fast unlöslich in Wasser (U., B.; E., LA SP.), sehr wenig löslich in Benzol, leichter in Xylol, leicht in Alkohol (E., LA SP.) und Eisessig (U., B.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in Alkalien und Carbonaten mit roter Farbe (U., B.; E., LA SP.).

3-Methoxy-fluorenon $C_{14}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{13}H_7 : O$. *B.* Aus einer alkal. Lösung von 3-Oxy-fluorenon mit Dimethylsulfat (ERRERA, LA SPADA, *G.* **35** II, 548). Durch Verkochen von diazotiertem 2′-Amino-4-methoxy-benzophenon (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4278). — Gelbe Blättchen (aus Benzol-Petroläther). F: 96—97° (E., LA SP.), 99° (U., B.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol (E., LA SP.) und Eisessig (U., B.); konz. Schwefelsäure löst mit violettroter Farbe (U., B.).

3-Acetoxy-fluorenon $C_{15}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{13}H_7 : O$. *B.* Aus 3-Oxy-fluorenon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (E., LA SP., *G.* **35** II, 547). — Gelbe wasserhaltige Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 115°.

3-Oxy-fluorenon-oxim $C_{13}H_9O_2N = HO \cdot C_{13}H_7 : N \cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-fluorenon mit salzsaurem Hydroxylamin in alkal. Lösung (E., LA SP., *G.* **35** II, 548). — Braunes Krystallpulver (aus Benzol). F: 187—188° (Zers.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leichter in Benzol, leicht in Alkohol und Essigsäure. Löslich in Alkalien unter schwacher Rotfärbung.

4. ***4-Oxy-9-oxo-fluoren, 4-Oxy-fluorenon*** $C_{13}H_8O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-fluorenon durch Diazotieren und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung auf dem Wasserbade (GRAEBE, SCHESTAKOW, *A.* **284**, 315). Beim Auflösen von 6-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure (G., SCH., *A.* **284**, 321). — Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 249° (korr.). Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. Leicht löslich in Alkalien, langsam in Carbonaten beim Erwärmen. — Beim Schmelzen mit Kali entstehen 6-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2) und 2′-Oxy-diphenyl-carbonsäure-(2).

[Strukturformel: CO, OH]

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_2$.

1. ***2-Oxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Oxy-anthron-(9)*** bezw. ***2.9-Dioxy-anthracen, 2-Oxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Lösen von 4′-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2793). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 221°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Benzol, wenig in $CHCl_3$. Die gelbe Lösung in verd. Kalilauge färbt sich leicht rot.

[Strukturformeln: CO, CH_2, ·OH bezw. C(OH), CH, ·OH]

Alkyläther des 10-Nitroso-1-nitro-2-oxy-9-oxo-anthracen-dihydrids-(9.10) $C_6H_4 \langle {CO \atop CH(NO)} \rangle C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot Alk$ sind nach der desmotropen Formel $C_6H_4 \langle {CO \atop C(:N \cdot OH)} \rangle C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot Alk$, S. 345, eingeordnet.

2. ***3-Oxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 3-Oxy-anthron-(9)*** bezw. ***2.10-Dioxy-anthracen, 3-Oxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formeln. Zur Konstitution vgl. BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2794. — *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. 2-Oxy-anthrachinon mit 2 Tln. Zinkstaub, 8 Tln. Ammoniak und 5 Tln. Wasser im Wasserbade (LIEBERMANN, SIMON, *A.* **212**, 28). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt bei 202—206°; destilliert fast unzersetzt (L., S.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (L., S.). Löslich in Ammoniak und daraus durch Säuren fällbar (L., S.). — Liefert mit Glycerin in Gegenwart von H_2SO_4 bei 150° oder in Gegenwart von $ZnCl_2$ bei 180° 3-Oxy-1.9-benzanthron-(10) (S. 209) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 187495; *C.* **1907** II, 1367).

[Strukturformeln: CO, CH_2, ·OH bezw. C(OH), CH, ·OH]

3. ***1 oder 4-Oxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1 oder 4-Oxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.9 oder 1.10-Dioxy-anthracen, 1 oder 4-Oxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_2$ =

[Strukturformeln: CO, CH_2, OH oder CO, CH_2, OH bezw. C(OH), CH, OH oder C(OH), CH, OH]

(α-Oxy-anthranol, „Erythrooxyanthranol"). *B.* Durch Reduktion von 1-Oxy-anthrachinon mit Zinn, Eisessig und etwas Salzsäure (LIEBERMANN, MAMLOCK, *B.* **38**, 1794). Man zerlegt die aus 1-Oxy-anthrachinon und benzolischer HI-Lösung entstehende Verbindung $C_{14}H_{10}O_2 + HI + I_3$ (S. 190) durch Alkohol (L., M.). — Hellgelbe Nadeln oder Blättchen.

F: 136—138°. Leicht löslich in Benzol, CS_2, weniger in Eisessig. — $C_{14}H_{10}O_2 + HI + I_3$. Dunkelmetallglänzende Krystalle.

1 oder 4-Methoxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1 oder 4-Methoxy-anthron-(9) bezw. 9 oder 10-Oxy-1-methoxy-anthracen, 1 oder 4-Methoxy-anthranol-(9) $C_{15}H_{12}O_2$ $= C_6H_4<{CO \atop CH_2}>C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxy-anthrachinon durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und Methylierung des Reaktionsproduktes mit Dimethylsulfat und Natronlauge (GRAEBE, BERNHARD, *A.* **349**, 224). — Gelb. F: 105°. — Liefert durch Oxydation 1-Methoxy-anthrachinon.

10-Brom-1 oder 4-oxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Brom-1 oder 4-oxy-anthron-(9) bezw. **10-Brom-1 oder 4-oxy-anthranol-(9)** $C_{14}H_9O_2Br$ $= C_6H_4<{CO \atop CHBr}>C_6H_3\cdot OH$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CBr}\right\}C_6H_3\cdot OH$ („Bromerythrooxyanthranol"). *B.* Aus 1 oder 4-Oxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10) und Brom in CS_2 (LIEBERMANN, MAMLOCK, *B.* **38**, 1798). — Gelbe Nadeln. Schwärzt sich von 120° ab. — Das Brom ist leicht austauschbar.

4. ***10-Oxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Oxy-anthron*** bezw. ***9.10-Dioxy-anthracen, ms-Oxy-anthranol, Anthrahydrochinon*** (β-Oxy-anthranol), meist ***Oxanthranol*** genannt, $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4<{CO \atop CH(OH)}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(OH) \atop C(OH)}\right\}C_6H_4$. Zur Konstitution[1]) vgl. SCHOLL, *B.* **41**, 2312. — *B.* Durch Oxydation von Anthracen in Eisessig mit PbO_2 und Kochen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (SCHULZE, *B.* **18**, 3037). Bei gelindem Erwärmen eines Gemisches von Anthrachinon und Zinkstaub mit Natronlauge (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* **160**, 126; L., *A.* **212**, 65). Beim 8-stdg. Erhitzen von Anthrachinon mit konz. äthylalkoholischem, besser methylalkoholischem Kali im Wasserstoffstrom oder im Einschlußrohr auf 100° (SCHOLL, STEGMÜLLER, *B.* **40**, 929 Anm. 1). — *Darst.* Durch Kochen einer Suspension von Anthrachinon in der 10-fachen Menge Alkohol mit Natriumhydrosulfitlösung (GRANDMOUGIN, *B.* **39**, 3563; *J. pr.* [2] **76**, 138). — Gelbe Nadeln. Die alkoh. Lösung fluoresciert gelbgrün (SCHULZE). Löst sich in Alkalien mit tiefroter Farbe (GRAEBE, L.; SCHULZE). — Sehr unbeständig; wird am besten unter angesäuertem Wasser aufbewahrt (MANCHOT, *A.* **314**, 188). Oxydiert sich in alkalischer Lösung an der Luft rasch zu Anthrachinon (GRAEBE, L.; SCHULZE). Hierbei wird die Hälfte des verbrauchten Sauerstoffs in Alkalisuperoxyd übergeführt (M., *C.* **1900** I, 132; *A.* **314**, 179). Zur Alkylierung vgl.: L., *A.* **212**, 75; *B.* **21**, 1175; SCHULZE, *B.* **18**, 3038.

Verbindung $C_{15}H_{12}O_2$[2]). *B.* Aus Oxanthranol und CH_3I in alkal. Lösung (LIEBERMANN, *A.* **212**, 75). — Gelbliche Blättchen und Prismen (L., *B.* **21**, 1175). F: 187°; schwer löslich in Alkohol und Benzol; die Lösungen fluorescieren blau (L., *A.* **212**, 75). — Liefert beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Anthracen-dihydrid-(9.10) und CH_3I (L., *A.* **212**, 75). Wird von PCl_5 nicht verändert und durch Zinkstaub und Alkali weder gelöst, noch angegriffen (L., *A.* **212**, 76).

ms-Methoxy-anthron $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4<{CO \atop CH(O\cdot CH_3)}>C_6H_4$. Zur Konstitution vgl. MEISENHEIMER, *A.* **323**, 237. — *B.* Entsteht zuweilen bei längerem Stehen von Oxanthranol mit Natronlauge und CH_3I (LIEBERMANN, *B.* **21**, 1175). Neben Anthrachinon durch spontane Zersetzung des Kaliumsalzes des 10-Nitro-9-methoxy-anthracen-dihydrids-(9.10) (Bd. VI, S. 697) (MEISENHEIMER, *A.* **323**, 235). Neben 9-Nitro-anthracen durch Zerlegen des Kaliumsalzes des 10-Nitro-9-methoxy-anthracen-dihydrids-(9.10) in gekühlter verd. wäßr. Lösung mit stark verd. Schwefelsäure, Auflösen des Niederschlages in Chloroform, Trocknen der Lösung mit $CaCl_2$ und Eindampfen auf dem Wasserbade (M., *A.* **323**, 236). — Prismen (aus Methylalkohol oder Ligroin). F: 98° (L.), 102,5° (M.). Leicht löslich in Benzol (L.), Chloroform, etwas schwerer in Alkoholen und siedendem Ligroin (M.).

---

[1]) Für die nach den hier angegebenen Methoden gewonnene Verbindung hat K. H. MEYER (*A.* **379**, 43) nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] die Formel des 9.10-Dioxy-anthracens bewiesen.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird diese Verbindung von K. H. MEYER (*A.* **379**, 48) als unreiner Anthrahydrochinon-dimethyläther angesprochen.

Äther des Oxanthranols $C_{28}H_{18}O_3 = C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH}\rangle C_6H_4\ C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH}\rangle C_6H_4$ (CH—O—CH). *B.* Beim Erhitzen von ms-Brom-anthranol (Bd. VII, S. 475) mit Alkoholen (LIEBERMANN, MAMLOCK, *B.* **38**, 1797). — Krystalle. *F:* 235—250° (Zers.).

Diacetyloxanthranol, 9.10-Diacetoxy-anthracen $C_{18}H_{14}O_4 = C_{14}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ s. Bd. VI, S. 1034.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_2$.

1. ***Phenyl-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-propylen, ω-[2-Oxy-benzal]-acetophenon, Salicylalacetophenon, 2-Oxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht neben Oxybenzaldiacetophenon aus Salicylaldehyd, Acetophenon und Natronlauge (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 233; vgl. auch BORSCHE, *B.* **33**, 1327). Man versetzt die Lösung von 50 g Salicylaldehyd in 140 g 10%iger Natronlauge abwechselnd mit insgesamt 50 g Acetophenon (gelöst in 100 ccm Alkohol) und 200 ccm 10%iger Natronlauge; man füllt mit Wasser und so viel Alkohol, daß eine klare Lösung entsteht, auf 2 Liter auf, läßt 8 Tage stehen und säuert dann vorsichtig mit verd. Salzsäure an (HARRIES, BUSSE, *B.* **29**, 378). — Gelbe Blätter (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 153—155° unter Zersetzung (BA., v. K.). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in $CHCl_3$, sehr schwer in CS_2 (BA., v. K.). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht α-Phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propylalkohol (H., BU.). Gibt bei der Einw. von HCl in Alkohol, Äther oder Eisessig 2-Phenyl-benzopyroxoniumchlorid (DECKER, v. FELLENBERG, *A.* **356**, 302). Gibt mit Phenylhydrazin in Alkohol + Essigsäure 1.3-Diphenyl-5-[2-oxy-phenyl]-pyrazolin (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4424; vgl. H., BU.). — Natriumsalz. Orangefarbige Nädelchen (BA., v. K.).

Die Struktur eines (stereoisomeren?) [2-Oxy-benzal]-acetophenons ist vielleicht in Betracht zu ziehen für die unter Syst. No. 2389 als 2-Phenyl-benzopyranol, s. nebenstehende Formel, behandelte Verbindung. [Formel: $C_6H_4\langle{}^{CH=CH}_{O-C(C_6H_5)\cdot OH}$]

ω-[2-Acetoxy-benzal]-acetophenon, 2-Acetoxy-chalkon[1]) $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-chalkon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 234). — Blättchen (aus Alkohol). *F:* 68—69°.

ω-[5-Brom-2-oxy-benzal]-acetophenon, 5-Brom-2-oxy-chalkon[1]) $C_{15}H_{11}O_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Entsteht neben [5-Brom-2-oxy-benzal]-diacetophenon bei allmählichem Eintragen von 10 Tln. NaOH, gelöst in 10 Tln. Wasser, in die Lösung von 8 Tln. 5-Brom-2-oxy-benzaldehyd und 5 Tln. Acetophenon in Alkohol; man gießt nach 24 Stdn. in viel Wasser, wobei sich nur das [5-Brom-2-oxy-benzal]-diacetophenon abscheidet, und fällt die filtrierte Lösung durch HCl (v. KOSTANECKI, OPPELT, *B.* **29**, 245). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 168° unter Zersetzung. — Natriumsalz. Rote Nädelchen.

Äthyläther $C_{17}H_{15}O_2Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von ω-[5-Brom-2-oxy-benzal]-acetophenon mit C_2H_5I und alkoh. Kalilauge (v. KOSTANECKI, OPPELT, *B.* **29**, 246). Bei längerem Kochen von 5-Brom-2-äthoxy-chalkon-dibromid, gelöst in Alkohol, mit frisch gefälltem Kupfer (v. K., O.). Beim Eintragen von Natronlauge in die Lösung von 5-Brom-2-äthoxy-benzaldehyd und 5,2 g Acetophenon in 60 g Alkohol (v. K., O.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 98—100°. Leicht löslich in warmem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

Acetat $C_{17}H_{13}O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus ω-[5-Brom-2-oxy-benzal]-acetophenon, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. KOSTANECKI, OPPELT, *B.* **29**, 246). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133,5—135°.

2. ***Phenyl-[3-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-phenyl-α-[3-oxy-phenyl]-α-propylen, ω-[3-Oxy-benzal]-acetophenon, 3-Oxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 1 Tl. m-Oxy-benzaldehyd und 1 Tl. Acetophenon in 6 Tln. Alkohol durch Zusatz von 2 Tln. NaOH, gelöst in 2 Tln. Wasser; man gießt nach 24 Stdn. in verd. Salzsäure (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 235). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 159—160°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, etwas schwerer in CS_2. Löslich in Alkalien mit schwach gelber, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

ω-[3-Äthoxy-benzal]-acetophenon, 3-Äthoxy-chalkon[1]) $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 1 Mol.-Gew. ω-[3-Oxy-benzal]-acetophenon mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. C_2H_5Br und 1 Mol.-Gew. KOH + Alkohol

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

auf 100° (v. KOSTANECKI, SCHNEIDER, *B.* **29**, 1891). Aus 3-Äthoxy-benzaldehyd, Acetophenon und verd. Natronlauge (v. K., SCH.). — Schwachgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 75°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

ω-[3-Acetoxy-benzal]-acetophenon, 3-Acetoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 102—103° (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 235).

3. ***Phenyl-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-propylen, ω-[4-Oxy-benzal]-acetophenon, 4-Oxy-chalkon***[1] $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus p-Oxy-benzaldehyd und Acetophenon in Alkohol durch Natronlauge (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 236). — Gelbliche Schüppchen (aus Benzol). F: 182—183,5°. Löslich in Alkali mit tiefgelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben.

ω-[4-Methoxy-benzal]-acetophenon, Anisalacetophenon, 4-Methoxy-chalkon[1] $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man löst 12 g Acetophenon und 13,6 g Anisaldehyd in 50 ccm Alkohol und versetzt mit 5 ccm einer 20%igen Lösung von Natriummethylat (POND, SHOFFSTALL, *Am. Soc.* **22**, 666; vgl. P., MAXWELL, NORMAN, *Am. Soc.* **21**, 966). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 77—78° (P., M., N.; P., S.). Leicht löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, Äther und Chloroform (P., S.). — Anisalacetophenon addiert bei —15° trockne Halogenwasserstoffe unter Bildung farbiger unbeständiger Bishydrohalogenide A (VORLÄNDER, *A.* **341**, 35; vgl. V., TUBANDT, *B.* **37**, 1652). Mit nitrosen Gasen in Äther entstehen Anisalacetophenon-pseudonitrosit (s. u.) und Anisalacetophenon-dinitrür $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot CH(O \cdot NO) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (S. 325) (WIELAND, BLOCH, *A.* **340**, 65, 69, 72). Anisalacetophenon geht bei der Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid in Äther fast ausschließlich in β-[4-Methoxy-phenyl]-valerophenon, bei der Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid in Äther fast völlig in β-Phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon über (KOHLER, *Am.* **38**, 550).

Anisalacetophenon-bis-hydrochlorid A $C_{16}H_{14}O_2 + 2HCl$. *B.* Beim Einleiten von HCl in die eisgekühlte Lösung von Anisalacetophenon in Petroläther (VORLÄNDER, *A.* **341**, 36). — Dunkelrote Tafeln oder Nadeln. — Geht beim Stehen mit HCl-gesättigtem Petroläther in farbloses Anisalacetophenon-monohydrochlorid B $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ über.

Pikrat des Anisalacetophenons $C_{16}H_{14}O_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Orangefarbige Nadeln. F: ca. 87°. Wird durch Wasser sofort zersetzt (V., *A.* **341**, 33).

Anisalacetophenon-dinitrür $C_{16}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot CH(O \cdot NO) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ s. S. 325.

Anisalacetophenon-pseudonitrosit $C_{32}H_{28}O_{10}N_4 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)]_2N_2O_2$. *B.* Aus Anisalacetophenon in absol. Äther beim Einleiten nitroser Gase unter Eiskühlung, neben Anisalacetophenon-dinitrür (WIELAND, BLOCH, *A.* **340**, 72). — Gelbliche Nädelchen. F: 112° (Zers.). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln außer Benzol und Chloroform. — Geht beim Kochen mit Alkohol in 4-Nitro-5-phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol über. Mit alkoh. Kali entsteht α-Nitro-4-methoxy-chalkon (s. u.). Gibt mit konz. Schwefelsäure Rotfärbung.

ω-[4-Äthoxy-benzal]-acetophenon, 4-Äthoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus ω-[4-Oxy-benzal]-acetophenon, C_2H_5Br und alkoh. Kali auf dem Wasserbade (v. KOSTANECKI, SCHNEIDER, *B.* **29**, 1892). Aus 4-Äthoxy-benzaldehyd und Acetophenon durch verd. Natronlauge (v. K., S.). — Schwachgelbe Tafeln. F: 63°. Wird durch konz. Schwefelsäure orangegelb gefärbt.

ω-[4-Acetoxy-benzal]-acetophenon, 4-Acetoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129—131° (BABLICH, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 236).

β-Brom-γ-oxo-γ-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen, ω-Brom-ω-anisal-acetophenon, α-Brom-4-methoxy-chalkon[1] $C_{16}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. KOHLER, JOHNSTIN, *Am.* **33**, 36. — *B.* Aus 4-Methoxy-chalkon-dibromid mit 1 Mol.-Gew. Natriummethylat (POND, SHOFFSTALL, *Am. Soc.* **22**, 671). — Platten. F: 94,5° (P., S.). Löslich in Alkohol (P., S.). — Gibt beim Kochen mit Natriummethylat und dann mit Essigsäure ω-Anisoyl-acetophenon (S. 334) (P., S.).

β-Nitro-γ-oxo-γ-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen, ω-Nitro-ω-anisal-acetophenon, α-Nitro-4-methoxy-chalkon[1] $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NO_2):CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisalacetophenon-dinitrür $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot NO) \cdot CH(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ in Äther beim Schütteln mit eiskalter, sehr verd. Natronlauge (WIELAND, BLOCH, *A.* **340**, 76). — Gelbes dickflüssiges Öl. Zersetzt sich heftig beim Erhitzen auch im Vakuum. Wird durch alkoh. Ammoniak in Anisaldehyd und ω-Nitro-acetophenon gespalten.

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

4. ***[2-Oxy-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-α-propylen, 2-Oxy-ω-benzal-acetophenon, 2'-Oxy-chalkon***[1] $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Eine Lösung von 2 g o-Oxy-acetophenon und 2 g Benzaldehyd in 20 g Alkohol wird mit 4 g 50%iger Natronlauge versetzt (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 715). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89° (F., v. K.). Schwer löslich in kalter verd. Natronlauge mit gelber Farbe (F., v. K.). — Geht bei 24-stdg. Kochen mit Alkohol und verd. Salzsäure in 4-Oxo-flavan über (v. K., SZABRAŃSKI, *B.* **37**, 2634). — Natriumsalz. Gelb, schwer löslich in Wasser (F., v. K.).

2-Acetoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'-Acetoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 2-Oxy-ω-benzal-acetophenon mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (F., v. K., *B.* **31**, 1758). — Gelbliche Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 51—52°.

5-Brom-2-oxy-ω-benzal-acetophenon, 5'-Brom-2'-oxy-chalkon[1] $C_{15}H_{11}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-acetophenon und Benzaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge (F., v. K., *B.* **31**, 717). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 107—108°.

Acetat $C_{17}H_{13}O_3Br = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-ω-benzal-acetophenon durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (v. KOSTANECKI, LUDWIG, *B.* **31**, 2952). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115—116°.

5. ***[3-Oxy-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[3-oxy-phenyl]-α-propylen, 3-Oxy-ω-benzal-acetophenon, 3'-Oxy-chalkon***[1] $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-acetophenon und Benzaldehyd in alkoh.-alkal. Lösung (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 1924). — Gelbliche Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 126°. Lösung in verd. Natronlauge gelb. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot und gibt eine gelblichrote Lösung.

3-Acetoxy-ω-benzal-acetophenon, 3'-Acetoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 101° (v. K., T., *B.* **32**, 1925).

6. ***[4-Oxy-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-α-propylen, 4-Oxy-ω-benzal-acetophenon, 4'-Oxy-chalkon***[1] $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-acetophenon und Benzaldehyd in alkoh.-alkal. Lösung (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 1924). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 172—173°. Lösung in verd. Natronlauge gelb. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle dunkelrot und gibt eine gelblichrote Lösung.

4-Methoxy-ω-benzal-acetophenon, 4'-Methoxy-chalkon[1] $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisol und Zimtsäurechlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3536). — Nadeln. F: 106—107° (ST., G.). — Gibt bei der Reaktion mit Äthylmagnesiumbromid quantitativ 4-Methoxy-β-phenyl-valerophenon, bei der Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid fast quantitativ 4-Methoxy-β.β-diphenyl-propiophenon (KOHLER, *Am.* **38**, 551).

Verbindung $C_{16}H_{15}O_2N$, vielleicht 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolin $C_6H_5 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (O——N). *B.* Aus 4-Methoxy-ω-benzal-acetophenon und Hydroxylamin in alkal. Lösung (ST., G., *B.* **25**, 3536). — Blättchen (aus Alkohol). F: 122—123°.

4-Äthoxy-ω-benzal-acetophenon, 4'-Äthoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 10 g Zimtsäurechlorid, 7 g Phenetol, gelöst in 30 g CS_2, und 10 g $AlCl_3$ (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3535). Durch Äthylieren von 4-Oxy-ω-benzal-acetophenon (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 1924). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74—75° (ST., G.; v. K., T.).

Verbindung $C_{17}H_{17}O_2N$, vielleicht 5-Phenyl-3-[4-äthoxy-phenyl]-isoxazolin $C_6H_5 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ (O——N). *B.* Aus 4-Äthoxy-ω-benzal-acetophenon und Hydroxylamin in alkal. Lösung (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3535). — Blättchen (aus Alkohol). F: 107—108°. Unlöslich in Alkalien. — Verbindet sich nicht mit Essigsäureanhydrid. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird kein Hydroxylamin abgespalten.

4-Acetoxy-ω-benzal-acetophenon, 4'-Acetoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 90° (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 1924).

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen, ω-Brom-4-methoxy-ω-[α-brom-benzal]-acetophenon, α.β-Dibrom-4'-methoxy-chalkon[1] $C_{16}H_{12}O_2Br_2 = C_6H_5 \cdot CBr:CBr \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenyl-anisoyl-acetylen und überschüssigem Brom in der Kälte (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3538). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 138—140°.

7. ***α-Oxy-γ-oxo-α.γ-diphenyl-α-propylen, ω-[α-Oxy-benzal]-acetophenon, β-Oxy-chalkon***[1] $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit Dibenzoylmethan $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, Bd. VII, S. 769.

ω-[α-Methoxy-benzal]-acetophenon, β-Methoxy-chalkon[1] $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Brom-ω-benzal-acetophenon (Bd. VII, S. 482) mit einer Lösung von Natrium in Methylalkohol (SLUITER, *R.* **24**, 370; vgl. POND, YORK, MOORE, *Am. Soc.* **23**, 792; KOHLER, JOHNSTIN, *Am.* **33**, 36). — Gelbes Öl, das in der Kälte zu Krystallen vom Schmelzpunkt ca. —11° erstarrt; Kp_{16}: 220—222° (S.). — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entstehen Dibenzoylmethan und Methylalkohol (S.).

Stabiles ω-[α-Äthoxy-benzal]-acetophenon, stabiles β-Äthoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 456, 462; SLUITER, *R.* **24**, 369; KOHLER, JOHNSTIN, *Am.* **33**, 36. — *B.* Entsteht neben Dibenzoylmethan (Bd. VII, S. 769) durch Erwärmen von α-Benzalacetophenondibromid (Bd. VII, S. 445) mit alkoh. Kalilauge (WISLICENUS, *C.* **1897** II, 261; WIS., LÖWENHEIM, *A.* **308**, 224; R., WAT., *Soc.* **85**, 462) oder mit alkoh. Natronlauge (WIS., SCHMIDT, *A.* **308**, 241). Beim Kochen von α-Benzalacetophenondibromid mit Natriumäthylatlösung (POND, YORK, MOORE, *Am. Soc.* **23**, 794). Beim Erwärmen von ω-Brom-ω-benzal-acetophenon (Bd. VII, S. 482) mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbade (WIS., SCH., *A.* **308**, 227, 242; R., WAT., *Soc.* **85**, 458). — Prismen. F: 77,5—78° (WIS., L., *C.* **1897** II, 261), 77—78° (R. WAT.). Destilliert oberhalb 250° bei Atmosphärendruck unter teilweiser Zersetzung; siedet unter 18 mm Druck bei 219—221° völlig unverändert (WIS., SCH., *A.* **308**, 240). 100 Tle. Alkohol lösen bei 19,5° 8,65 Tle. (WIS., SCH., *A.* **308**, 241). Wird nicht von Alkalien aufgenommen (WIS., *A.* **308**, 230). Dielektrizitätskonstante, elektrische Absorption: DRUDE, *B.* **30**, 559; *Ph. Ch.* **23**, 311. — Wird in Benzollösung durch $KMnO_4$ langsam zu Benzoesäure und Benzoylameisensäure oxydiert (WIS., SCH., *A.* **308**, 237). Wird durch Salzsäure bei 150—160° in Äthylchlorid, Acetophenon und Benzoesäure gespalten (R., WAT.; vgl. WIS., *A.* **308**, 244). Wird durch konz. Schwefelsäure in Dibenzoylmethan übergeführt (WIS., *A.* **308**, 243). Liefert beim Kochen mit 50%iger Kalilauge Acetophenon und Benzoesäure, beim Schmelzen mit Kali Benzoesäure und Methan (WIS., L., *A.* **308**, 246). Verhält sich gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat und Semicarbazid wie Dibenzoylmethan (WIS., *A.* **308**, 248, 253, 254, 255). — Wird nicht durch Kupferacetat gefällt (Trennung von Dibenzoylmethan) (WIS., *A.* **308**, 230). Färbt sich mit $FeCl_3$ langsam violett (WIS., *A.* **308**, 230).

Labiles ω-[α-Äthoxy-benzal]-acetophenon, labiles β-Äthoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$[2]. *B.* Wurde gelegentlich aus ω-Brom-ω-benzal-acetophenon und Natriumäthylatlösung erhalten (SLUITER, *R.* **24**, 368). — F: 61°. — Geht beim Aufbewahren in die stabile Form (s. o.) über. Gibt mit Kupferacetat keinen Niederschlag. Färbt sich mit $FeCl_3$ langsam rot.

ω-[4-Nitro-α-äthoxy-benzal]-acetophenon, 4-Nitro-β-äthoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{15}O_4N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot C_2H_5):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus [ω-(4-Nitro-benzal)-acetophenon]-dibromid (Bd. VII, S. 445) durch alkoh. Kali (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 463). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89—90°. Leicht löslich in Alkohol, Äther. Unlöslich in kalter Kalilauge.

8. ***2-Oxy-1-oxo-2-phenyl-hydrinden (?), 2-Oxy-2-phenyl-hydrindon-(1) (?)*** $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_4{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C(OH) \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Entsteht neben o-Phenacyl-benzoesäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ bei wiederholtem Schütteln einer äther. Lösung von 2-Phenyl-hydrindon-(1) mit 10%iger Natronlauge (v. MILLER, ROHDE, *B.* **25**, 2098). — Sechsseitige Täfelchen (aus Äther). F: 129°.

Acetat $C_{17}H_{14}O_3 = C_{15}H_{11}O(O \cdot CO \cdot CH_3)$. Krystalle (aus Alkohol). F: 167° (v. M., R.), *B.* **25**, 2100.

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von ABELL (*Soc.* **101**, 991) diese Verbindung als ein durch Destillation nicht trennbares Gemisch von Benzalacetophenon und dem bei 77° schmelzenden ω-[α-Äthoxy-benzal]-acetophenon angesprochen.

9. ***3-Oxy-10-oxo-1-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Oxy-4-methyl-anthron-(9)*** bezw. ***3.10-Dioxy-1-methyl-anthracen, 2-Oxy-4-methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Verreiben von 4'-Oxy-2'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2795). — Nadeln (aus Alkohol). F: 224°. In Alkohol nicht ganz leicht löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

$C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C_6H_2(CH_3)\cdot OH$ bezw. $C_6H_4<^{CH}_{C(OH)}>C_6H_2(CH_3)\cdot OH$

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$.

1. ***Benzyl-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-δ-phenyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-butylen, α-[2-Oxy-phenyl]-β-phenacetyl-äthylen*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Benzylmagnesiumchlorid und Cumarin in Äther (HOUBEN, *B.* **37**, 498). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 217—219°. Schwer löslich in Natronlauge in der Kälte, reichlicher in der Wärme.

2. ***Benzyl-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-δ-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-butylen, α-[4-Oxy-phenyl]-β-phenacetyl-äthylen*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Benzyl-[4-methoxy-styryl]-keton $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylaceton und Anisaldehyd durch KOH (GOLDSCHMIEDT, KRCZMAŘ, *M.* **22**, 755). — Blätter (aus Äther). F: 98—100°.

Verbindung $C_{17}H_{17}O_2N$, vielleicht 3-Benzyl-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazolin $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (N——O). *B.* Aus Benzyl-[4-methoxy-styryl]-keton und salzsaurem Hydroxylamin in siedendem Alkohol (G., KR., *M.* **22**, 757). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97—98°.

Benzyl-[exo-brom-4-methoxy-styryl]-keton, α oder β-**Brom-γ-oxo-δ-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-butylen** $C_{17}H_{15}O_2Br = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CBr:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ oder $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH:CBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus γ.δ-Dibrom-β-oxo-α-phenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-butan durch Kochen mit Alkohol (G., KR., *M.* **22**, 756). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°.

3. ***Phenyl-[6-oxy-3-methyl-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-phenyl-α-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen, ω-[6-Oxy-3-methyl-benzal]-acetophenon, 6-Oxy-3-methyl-chalkon*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Kondensation von äquimolekularen Mengen 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und Acetophenon in alkoh. Lösung mittels Natronlauge (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 713 Anm.). — Gelbe Tafeln. F: 146° (Gasentwicklung). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

ω-[6-Acetoxy-3-methyl-benzal]-acetophenon, 6-Acetoxy-3-methyl-chalkon $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von ω-[6-Oxy-3-methyl-benzal]-acetophenon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (F., v. K., *B.* **31**, 713 Anm.). — Prismen.

4. ***[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-α-propylen, 4-Oxy-3-methyl-ω-benzal-acetophenon, 4'-Oxy-3'-methyl-chalkon*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Erwärmen von 10 g Zimtsäurechlorid mit 6,5 g o-Kresol in 40 g Nitrobenzol mit 20 g $AlCl_3$ (NEURATH, *M.* **27**, 1148). Aus 10 g Zimtsäure und 7 g o-Kresol bei 180—200° in Gegenwart von $ZnCl_2$ (N.). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 137° (korr.). Unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin, sehr wenig löslich in Äther, löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig; unlöslich in Säuren, löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

4-Acetoxy-3-methyl-ω-benzal-acetophenon, 4'-Acetoxy-3'-methyl-chalkon $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Weiße Nadeln (aus Alkohol-Wasser). F: 72° (korr.) (NEURATH, *M.* **27**, 1152). Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-styryl-ketoxim, 4-Oxy-3-methyl-ω-benzal-acetophenon-oxim $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. Rubinrote Krystallmasse (aus Äther). F: 49° (korr.) (NEURATH, *M.* **27**, 1154). Löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser (N.).

5. ***p-Tolyl-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-p-tolyl-α-propylen, 4-Methyl-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 4-Methyl-ω-salicylal-acetophenon, 2-Oxy-4′-methyl-chalkon*** $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Neben α.ε-Dioxo-γ-[2-oxy-phenyl]-α.ε-di-p-tolyl-pentan bei 24-stdg. Stehen von 1 Tl. Salicylaldehyd und 1 Tl. Methyl-p-tolyl-keton, gelöst in Alkohol, mit der Lösung von 1 Tl. NaOH in wenig Wasser; man behandelt das Produkt mit verd. Natronlauge, in welcher nur das 2-Oxy-4′-methyl-chalkon löslich ist (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **29**, 239). — Gelbe Blättchen. F: 152°.

4-Methyl-ω-[2-acetoxy-benzal]-acetophenon, 2-Acetoxy-4′-methyl-chalkon $C_{18}H_{16}O_3 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Blättchen. F: 112° (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **29**, 239).

4-Methyl-ω-[5-brom-2-oxy-benzal]-acetophenon, 5-Brom-2-oxy-4′-methyl-chalkon $C_{16}H_{13}O_2Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3Br\cdot OH$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-benzaldehyd und Methyl-p-tolyl-keton in alkoh. Lösung mittels Natronlauge (LUDWIG, FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 714 Anm.). — Nadeln. F: 196° (Gasentwicklung).

Acetat $C_{18}H_{15}O_3Br = CH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Weiße Tafeln. F: 153° (L., F., v. K., *B.* **31**, 714 Anm.).

6. ***2-[2-Oxy-benzyl]-indanon-(1), 2-[2-Oxy-benzyl]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Brom-2-[α-brom-2-acetoxy-benzyl]-hydrindon-(1) $C_{18}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>CBr\cdot CHBr\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[2-Acetoxy-benzal]-hydrindon-(1) und Brom in CS_2 (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1088). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159°.

7. ***9-Oxy-10-oxo-9-äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Oxy-ms-äthyl-anthron, ms-Äthyl-oxanthranol*** $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_4<{C(C_2H_5)(OH) \atop CO}>C_6H_4$. *B.* Beim Behandeln von ms-Äthyl-anthranol-äthyläther (Bd. VI, S. 708) mit CrO_3 und Essigsäure in der Kälte (GOLDMANN, *B.* **21**, 2507). — *Darst.* Man erhitzt Oxanthranol mit überschüssigem Äthylhalogenid und Alkali in CO_2-gefüllten Druckflaschen (LIEBERMANN, *A.* **212**, 68). — Säulen und Prismen (aus Benzol + Petroläther). Rhombisch (ARZRUNI, *A.* **212**, 71). F: 107° (L.). Destilliert bei raschem Erhitzen zum Teil unzersetzt (L.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser (L.). Unlöslich in Alkalien (L.). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor glatt 9-Äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (L., *A.* **212**, 78). Salpetersäure in Eisessig erzeugt x.x-Dinitro-ms-äthyl-oxanthranol (s. u.) (L., *B.* **13**, 1599). Mit Eisessig und Brom entsteht 9-Brom-10-oxo-9-[α-brom-äthyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VII, S. 492) (L., *A.* **212**, 96). Mit PCl_5 entsteht 9-Chlor-10-oxo-9-äthyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (L., *A.* **212**, 87). Beim Erwärmen von ms-Äthyl-oxanthranol mit Acetylchlorid auf 50—60° wurde eine Verbindung $C_{20}H_{18}O_4$ erhalten (L., *A.* **212**, 92).

Verbindung $C_{20}H_{18}O_4$. *B.* Beim Erwärmen von 2 Tln. ms-Äthyl-oxanthranol mit 1 Tl. Acetylchlorid auf 50—60° (LIEBERMANN, *A.* **212**, 92). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84°.

x.x-Dinitro-ms-äthyl-oxanthranol $C_{16}H_{12}O_6N_2 = C_{16}H_{12}O_2(NO_2)_2$. *B.* Durch Versetzen einer kalten essigsauren Lösung von ms-Äthyl-oxanthranol mit abgeblasener rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *B.* **13**, 1599). — Nadeln.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_2$.

1. ***[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-styryl-keton, ε-Oxy-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, α-Phenyl-β-cinnamoyl-äthylalkohol, α-[α-Oxy-benzyl]-α′-benzal-aceton*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

ε-Isoamylthio-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, α-[α-Isoamylthio-benzyl]-α′-benzal-aceton $C_{22}H_{26}OS = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_5H_{11})\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1,2 g Dibenzal-aceton und 0,5 g Isoamylmercaptan in Benzol in Gegenwart von Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 22). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60—61°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

ε-Phenylthio-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, α-[α-Phenylthio-benzyl]-α′-benzal-aceton $C_{23}H_{20}OS = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2,2 g Dibenzal-aceton und 1 g Phenylmercaptan in Benzol in Gegenwart von Piperidin (RU., *Soc.* **87**, 23). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°.

ε-p-Tolylsulfon-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, α-[α-p-Tolylsulfon-benzyl]-α′-benzal-aceton $C_{24}H_{22}O_3S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Dibenzalaceton und p-Toluolsulfinsäure in Alkohol (REIMER, *Bryn Mawr College Monographs* **1**, No. 2, S. 23; KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 181). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (REI.; K., REI.). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin (R.). — $KMnO_4$ in Eisessig oxydiert zu β-p-Tolylsulfon-hydrozimtsäure (REI.; K., REI.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entstehen Benzalaceton und p.p-Ditolyldisulfoxyd (Bd. VI, S. 425) (R.).

2. ***[α-Oxy-β-phenyl-äthyl]-styryl-keton, δ-Oxy-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, β-Phenyl-α-cinnamoyl-äthylalkohol, α-Oxy-α-benzyl-α′-benzal-aceton*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

[β-Phenyl-α-cinnamoyl-äthyl]-phenyl-äther, α-Phenoxy-α-benzyl-α′-benzal-aceton $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH(O \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenoxy-α-benzyl-aceton und Benzaldehyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (STOERMER, WEHLN, *B.* **35**, 3559). — Krystalle. F: 95°.

3. ***Phenyl-[β-oxy-γ-benzal-propyl]-keton, γ-Oxy-ε-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen, Styryl-phenacyl-carbinol, α-Phenacyl-zimtalkohol*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Phenyl-[β-isoamylthio-γ-benzal-propyl]-keton, γ-Isoamylthio-ε-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen $C_{22}H_{26}OS = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(S \cdot C_5H_{11}) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cinnamalacetophenon und Isoamylmercaptan in Benzol in Gegenwart von Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 24). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 64°.

Phenyl-[β-phenylthio-γ-benzal-propyl]-keton, γ-Phenylthio-ε-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen $C_{23}H_{20}OS = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(S \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, *Soc.* **87**, 19. — *B.* Beim Einleiten von HCl in eine Eisessiglösung von Cinnamalacetophenon und Phenylmercaptan (POSNER, *B.* **37**, 510). Aus Cinnamalacetophenon und Phenylmercaptan in Gegenwart von Piperidin (R., *Soc.* **87**, 24). — Nadeln (aus Alkohol). F: 102° (P.), 103—104° (R.). Leicht löslich in Äther (R.) und Chloroform (P.), weniger löslich in kaltem Alkohol (R.).

Phenyl-[β-p-tolylsulfon-γ-benzal-propyl]-keton, γ-p-Tolylsulfon-ε-oxo-α.ε-diphenyl-α-amylen $C_{24}H_{22}O_3S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus p-Toluolsulfinsäure und Cinnamalacetophenon (KOHLER, REIMER, *Am.* **31**, 184). — Nadeln (aus Aceton). F: 145°.

4. ***9-Oxy-10-oxo-9-propyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Oxy-ms-propyl-anthron, ms-Propyl-oxanthranol*** $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_4 \langle {C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(OH) \atop CO} \rangle C_6H_4$. *B.* Bei der Oxydation von ms-Propyl-anthranol-propyläther (Bd. VI, S. 709) mit verd. Chromsäurelösung in der Kälte (HALLGARTEN, *B.* **22**, 1071). Bei $3^1/_2$-stdg. Erhitzen von 20 g Anthrachinon mit 40 g Zinkstaub, 40 g Propyljodid, 30 g KOH und 1000 ccm Wasser (H.). — Krystalle. F: 164°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Äther. Unlöslich in Alkalien. Konz. Schwefelsäure löst mit gelbroter Farbe.

6. 9-Oxy-10-oxo-9-isobutyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Oxy-ms-isobutyl-anthron, ms-Isobutyl-oxanthranol $C_{18}H_{18}O_2 = C_6H_4 \langle {C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2](OH) \atop CO} \rangle C_6H_4$. *B.* Aus Oxanthranol, Kali und Isobutylbromid in CO_2-gefüllten Druckflaschen (LIEBERMANN, *A.* **212**, 72). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 130°.

7. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{20}O_2$.

1. ***Derivat eines ε-Oxo-α-phenyl-η-[4-oxy-phenyl]-heptylens*** $C_{19}H_{20}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot C_6H_5$ oder $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_4H_6 \cdot C_6H_5$ ***mit unbekannter Lage der Doppelbindung.***

Anisalcinnamalaceton-tetrabromid $C_{20}H_{18}O_2Br_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot [CHBr]_4 \cdot C_6H_5$ oder $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_4H_4Br_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus einer Lösung von 1,5 g Anisalcinnamalaceton in Chloroform durch 1,62 g Brom in Chloroform (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38 II**, 80). — Nadeln. F: 146—147°. Wird von konz. Schwefelsäure kaum gefärbt.

2. ***9-Oxy-10-oxo-9-isoamyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Oxy-ms-isoamyl-anthron, ms-Isoamyl-oxanthranol*** $C_{19}H_{20}O_2 = C_6H_4{<}\frac{C(C_5H_{11})(OH)}{CO}{>}C_6H_4$. *B.* 120 g mit 25%igem Alkohol schwach durchfeuchtetes Anthrachinon werden 6—8 Stdn. mit 180 g KOH, 5 Liter Wasser, 250 g Zinkstaub (bei frischem Zinkstaub bedeutend weniger) und 100 g Isoamylbromid gekocht (LIEBERMANN, *B.* **13**, 1598; *A.* **212**, 73). — Tafeln (aus einem Gemisch von 1 Tl. Benzol und 9 Tln. Petroläther). Monoklin (ARZRUNI, *A.* **212**, 74). F: 125°. — Wird durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zu 9-Isoamyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 653) reduziert (L., *A.* **212**, 76, 79). Liefert mit Eisessig und Brom 9-Brom-10-oxo-9-[α-brom-isoamyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VII, S. 497) (L., *A.* **212**, 95). Konz. Schwefelsäure erzeugt in der Kälte 10-Isoamyliden-anthron-(9) (Bd. VII, S. 509) (L., *A.* **212**, 93); beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht eine Verbindung $C_{18}H_{14}O$ oder $C_{18}H_{12}O$ (s. u.) (L., ROKA, *B.* **41**, 1423; vgl. L., *A.* **212**, 96, 120). Bei der Einw. von Isoamylmagnesiumbromid in Äther entsteht 9.10-Dioxy-9.10-diisoamyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1031) (JÜNGERMANN, *B.* **38**, 2871).

Verbindung $C_{18}H_{14}O$ oder $C_{18}H_{12}O$, vielleicht Methyl-dihydro-peribenzanthron (Formel I) oder Methyl-peribenzanthron (Formel II). Zur Zusammensetzung vgl. LIEBERMANN, ROKA, *B.* **41**, 1424. — *B.* Man erhitzt 1 Tl. ms-Isoamyl-oxanthranol (s. o.) mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure rasch auf 140°, kühlt dann sogleich auf 110—120° ab und hält das Gemisch etwa 1/4 Stde. lang bei dieser Temperatur, bis eine Probe der rein roten Lösung mit Alkohol einen reichlichen Niederschlag gelber Nadeln gibt; man fällt dann mit dem 2—3-fachen Volumen Alkohol, wäscht den Niederschlag mit verd. Alkohol und krystallisiert

I. (Strukturformel: CH_2, HC, $CH\cdot CH_3$, C, CO)   II. (Strukturformel: CH, HC, $C\cdot CH_3$, C, CO)

ihn aus Eisessig um (LIEBERMANN, *A.* **212**, 96, 120). Entsteht auch aus ms-Äthoxy-ms-isoamyl-anthron (s. u.) oder aus 9.10-Diphenoxy-9.10-isoamylen-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1039) und heißer konz. Schwefelsäure (JÜNGERMANN, *B.* **38**, 2869). — Gelbe Nadeln. F: 206° (L.; J.). Die alkoh. Lösung fluoresciert grün (L., *A.* **212**, 97). Die kirschrote Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert zinnoberrot (L., *A.* **212**, 97). — Liefert mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon-carbonsäure-(1) und in Ammoniak unlösliche gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 157° (L., *A.* **212**, 97; L., R., *B.* **41**, 1426). Beim Kochen mit Eisessig-Jodwasserstoff entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{18}$ oder $C_{18}H_{16}$ (Nadeln; F: 92—93°) (L., *A.* **212**, 99; L., R., *B.* **41**, 1426).

ms-Methoxy-ms-isoamyl-anthron, ms-Isoamyl-oxanthranol-methyläther $C_{20}H_{22}O_2 = C_6H_4{<}\frac{C(C_5H_{11})(O\cdot CH_3)}{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Analog der entsprechenden Äthoxy-Verbindung (s. u.) (JÜNGERMANN, *B.* **38**, 2869). — Farblose Krystalle. F: 67—69°.

ms-Äthoxy-ms-isoamyl-anthron, ms-Isoamyl-oxanthranol-äthyläther $C_{21}H_{24}O_2 = C_6H_4{<}\frac{C(C_5H_{11})(O\cdot C_2H_5)}{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 10-Chlor-10-isoamyl-anthron-(9) (Bd. VII, S. 496) mit Alkohol (JÜNGERMANN, *B.* **38**, 2868). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 53°. Sehr leicht löslich in den organischen Mitteln. — Heiße konz. Schwefelsäure erzeugt die Verbindung $C_{18}H_{14}O$ oder $C_{18}H_{12}O$ vom Schmelzpunkt 206° (s. o.).

8. **2-Oxy-1-[campheryl-(3)-methyl]-naphthalin, 3-{[2-Oxy-naphthyl-(1)]-methyl}-campher, [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[campheryl-(3)]-methan** $C_{21}H_{24}O_2$, s. nebenst. Formel.

(Formel: H_2C—$C(CH_3)$—CO; $C(CH_3)_2$; H_2C—CH——CH——CH_2; HO·$C_{10}H_6$)

3-{[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-methyl}-campher $C_{22}H_{26}O_2 = C_8H_{14}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Durch Reduktion des 3-{[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-methylen}-camphers (S. 206) mit Natriumamalgam und Alkohol (HELBRONNER, *C. r.* **133**, 45). — F: 96°. $[\alpha]_D$: +51,8°.

3-{[2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-methyl}-campher $C_{23}H_{28}O_2 = C_8H_{14}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH\cdot CH_2\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5}$. *B.* Durch Reduktion von 3-{[2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-methylen}-campher mit Natriumamalgam und Alkohol (H., *C. r.* **133**, 45). — F: 112°. $[\alpha]_D$: +52,8°.

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2$.

1. ***γ-Oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-α-propin, Phenyl-[4-oxy-benzoyl]-acetylen*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

γ-Oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-α-propin, Phenyl-anisoyl-acetylen $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C{:}C \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Phenylpropiolsäurechlorid und Anisol, gelöst in CS_2, mit $AlCl_3$ (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3538). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100° (ST., G.; WATSON, *Soc.* **85**, 1325). Löslich in Äther, Benzol, unlöslich in Petroläther (W.). — Gibt mit Thiophenol in Gegenwart von Piperidin 4'-Methoxy-β-phenylthio-chalkon $C_6H_5 \cdot C(S \cdot C_6H_5){:}CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 467). Addiert 2 Atome Brom unter Bildung von α.β-Dibrom-4'-methoxy-chalkon (ST., G.). Reagiert mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung unter Bildung von 5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol (W.; MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **137**, 797; *Bl.* [3] **31**, 348). Mit Hydrazin entsteht 3-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol (M., B., *C. r.* **136**, 1264). Reagiert mit Piperidin unter Bildung von 4'-Methoxy-α oder β-piperidino-chalkon (W.).

2. ***2-Oxy-1¹-oxo-1-methyl-anthracen, Anthrol-(2)-aldehyd-(1)*** $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\right\}C_6H_2(OH) \cdot CHO$. *B.* Aus dem Anthracen-indol-indigo der nebenstehenden Formel mit warmer 30%iger Natronlauge (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 874). — Hellgelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 164°. Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, sonst leicht löslich mit gelber Farbe; die äther. Lösung fluoresciert grün. Leicht löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe. Die Lösungen färben Haut und Wolle gelb. Mit $FeCl_3$ entsteht in alkoh. Lösung eine olivbraune Färbung.

$$C_{10}H_6\langle\ldots\rangle \quad C{=}\!=\!C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{NH}{>}C_6H_4,\ \text{ring}: \ldots C{\overset{CO}{}}\ \ldots CH{=}CH$$

Oxim $C_{15}H_{11}O_2N = HO \cdot C_{14}H_8 \cdot CH{:}N \cdot OH$. Schwach grünliche Täfelchen (aus heißem Benzol). F: 197° (Zers.); schwer löslich in kaltem Benzol (BE., F., *M.* **30**, 875).

Azin $C_{30}H_{20}O_2N_2 = HO \cdot C_{14}H_8 \cdot CH{:}N \cdot N{:}CH \cdot C_{14}H_8 \cdot OH$. Ziegelrote Nädelchen (aus Solventnaphtha). F: über 300°; sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (B., F., *M.* **30**, 875).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2$.

1. ***6-Oxy-1-oxo-2-benzal-hydrinden, 6-Oxy-2-benzal-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}{>}C{:}CH \cdot C_6H_5$.

6-Methoxy-2-benzal-hydrindon-(1) $C_{17}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}{>}C{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt β-[4-Methoxy-phenyl]-propionsäure in Benzol mit P_2O_5 und kondensiert das erhaltene 6-Methoxy-hydrindon-(1) in Alkohol mit Benzaldehyd in Gegenwart von KOH (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1094). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134°.

2. ***2-[2-Oxy-benzal]-indanon-(1), 2-Salicylal-indanon-(1), 2-[2-Oxy-benzal]-hydrindon-(1), 2-Salicylal-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}{>}C{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Hydrindon-(1) und Salicylaldehyd mit alkoh.-wäßr. Natronlauge (FEUERSTEIN, *B.* **34**, 413) oder mit methylalkoholischer Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1087) in der Wärme. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206° (Zers.) (F.; P., R.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (F.; P., R.). Gibt in Alkohol mit $FeCl_3$ eine Gelbfärbung; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert beim Erwärmen violett (P., R.). — Schüttelt man die Lösung in wäßr.-methylalkoholischem Kali mit 3%igem Natriumamalgam und neutralisiert zeitweilig mit Salzsäure, so resultiert 1-Oxy-2-[2-oxy-benzyl]-hydrinden (P., R.). Beim Erhitzen von 2-Salicylal-hydrindon-(1) mit Wasser auf 150° erfolgt Spaltung in Salicylaldehyd und Hydrindon-(1) (P., R.). Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin und KOH das Oxim des Hydrindons-(1) und das Oxim des Salicylaldehyds (P., R.). — Natriumsalz. Orangerote Krystalle. Schwer löslich (F.). — Kaliumsalz $KC_{16}H_{11}O_2$. Rote Krystalle mit grünem Oberflächenglanz. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (P., R.).

Acetat $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}{>}C{:}CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Salicylal-hydrindon-(1) oder dessen Kaliumsalz mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1087). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°.

6-Brom-2-[2-oxy-benzal]-hydrindon-(1), 6-Brom-2-salicylal-hydrindon-(1) $C_{16}H_{11}O_2Br = C_6H_3Br<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man versetzt eine warme alkoh. Lösung gleichmolekularer Mengen von Salicylaldehyd und 6-Brom-hydrindon-(1) mit 50%iger Natronlauge (KŁOBSKI, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 722; MINIAT, *Bl.* [3] **27**, 77). — Gelbe Nadeln. Verkohlt bei 220° (KŁ., v. Ko.). — Natriumsalz. Hellrot. In Natronlauge schwer löslich (KŁ., v. Ko.).

Acetat $C_{18}H_{13}O_3Br = C_6H_3Br<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Brom-2-salicylal-hydrindon-(1) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (KŁ., v. Ko., *B.* **31**, 722). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 142°.

3. ***2-[3-Oxy-benzal]-indanon-(1), 2-[3-Oxy-benzal]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Hydrindon-(1) und m-Oxy-benzaldehyd in alkoh.-wäßr. Natronlauge (FEUERSTEIN, *B.* **34**, 413). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 198—199°.

6-Brom-2-[3-oxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{16}H_{11}O_2Br = C_6H_3Br<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus m-Oxy-benzaldehyd und 6-Brom-hydrindon-(1) (KŁOBSKI, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 722; MINIAT, *Bl.* [3] **27**, 77). — Nadeln. F: 239°; löslich in Natronlauge mit gelber Farbe (KŁ., v. Ko.).

Acetat $C_{18}H_{13}O_3Br = C_6H_3Br<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Weiße Blättchen. F: 173—174° (KŁ., v. Ko., *B.* **31**, 722).

4. ***2-[4-Oxy-benzal]-indanon-(1), 2-[4-Oxy-benzal]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Hydrindon-(1) und p-Oxy-benzaldehyd in alkoh.-wäßr. Natronlauge (FEUERSTEIN, *B.* **34**, 413). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219° bis 220°.

6-Brom-2-[4-oxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{16}H_{11}O_2Br = C_6H_3Br<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus p-Oxy-benzaldehyd und 6-Brom-hydrindon-(1) mit 50%iger Natronlauge oder besser mit rauchender Salzsäure in Alkohol (KŁOBSKI, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 723; MINIAT, *Bl.* [3] **27**, 78). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 252° (KŁ., v. Ko.).

Acetat $C_{18}H_{13}O_3Br = C_6H_3Br<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 226—227° (KŁ., v. Ko., *B.* **31**, 723).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_2$.

1. ***Styryl-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-phenyl-ε-[2-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien, α-Benzal-α'-[2-oxy-benzal]-aceton, α-Benzal-α'-salicylal-aceton*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Kondensation von Methyl-[2-oxy-styryl]-keton mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung mittels Natronlauge (v. KOSTANECKI, MARON, *B.* **31**, 728). — Gelbe Blättchen. F: 139°. Mit H_2SO_4 entsteht eine gelblich-rote Lösung, die auf Zusatz von Wasser einen roten Niederschlag gibt. Die Lösung in Alkali ist gelblichrot gefärbt.

α-Benzal-α'-[2-acetoxy-benzal]-aceton $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Benzal-α'-[2-oxy-benzal]-aceton durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (v. K., M., *B.* **31**, 729). — Schwachgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 72—73°.

2. ***Styryl-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-phenyl-ε-[4-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien, α-Benzal-α'-[4-oxy-benzal]-aceton*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Benzal-α'-anisal-aceton $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch 12-stdg. Stehen einer alkoh.-alkal. Lösung äquimolekularer Mengen Benzalaceton und Anisaldehyd (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3022). — Gelbe Nadelwarzen (aus Methylalkohol). F: 96,5° (B., V.). Leicht löslich, außer in kalten Alkoholen und Ligroin (B., V.). Absorptionsspektrum: BAKER, *Soc.* **91**, 1491; STOBBE, *A.* **370**, 94; ST., HAERTEL, *A.* **370**, 101. — Addiert bei +15° $1^1/_2$ Mol. HCl zu einer rotvioletten Verbindung, bei —75° 4 Mol. HCl (ST., H., *A.* **370**, 113). Beim Überleiten von HBr über Benzalanisalaceton entsteht ein unbeständiges braunviolettes Bishydrobromid 2 A (VORLÄNDER, SIEBERT, *B.* **37**, 3369).

Benzalanisalaceton gibt mit Eisessig-Schwefelsäure dunkelorangerote Färbung; quantitative Bestimmung der Basizität gegen Schwefelsäure: B., V.; St., H., *A.* **370**, 124. — Verbindung mit Dichloressigsäure $C_{18}H_{16}O_2 + C_2H_2O_2Cl_2$. Hellorange. F: 48° (St., H., *A.* **370**, 111). — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_{18}H_{16}O_2 + C_2HO_2Cl_3$. Orangerot. F: 66° (St., H.).

3. ***β-Oxy-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α.δ-pentadien, β-Phenyl-α-cinnamoyl-vinylalkohol, α-Oxy-α.α'-dibenzal-aceton, Dibenzalacetol*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(OH) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$.

β-Phenoxy-γ-oxo-α.ε-diphenyl-α.δ-pentadien, α-Phenoxy-α.α'-dibenzal-aceton $C_{23}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(O \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phenoxyaceton und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd bezw. aus α-Phenoxy-α-benzal-aceton und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd durch Schütteln mit verd. Natronlauge in wäßr.-alkoh. Lösung (Stoermer, Wehln, *B.* **35**, 3557). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol oder verdunstendem Chloroform). F: 154°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, schwer in Äther, Alkohol. — Konz. Schwefelsäure färbt die Lösung in viel Eisessig blutrot unter Bildung eines unbeständigen krystallinischen Sulfates.

4. ***ε-Oxo-ε-phenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien, ω-[4-Oxy-cinnamal]-acetophenon*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

ε-Oxo-ε-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-pentadien, ω-[4-Methoxy-cinnamal]-acetophenon $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxyzimtaldehyd und Acetophenon in alkoh.-alkal. Lösung (Scholtz, Wiedemann, *B.* **36**, 854). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 118°.

5. ***ε-Oxo-α-phenyl-ε-[4-oxy-phenyl]-α.γ-pentadien, 4-Oxy-ω-cinnamal-acetophenon*** $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

ε-Oxo-α-phenyl-ε-[4-methoxy-phenyl]-α.γ-pentadien, 4-Methoxy-ω-cinnamal-acetophenon $C_{18}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von 4-Methoxy-acetophenon und Zimtaldehyd in Alkohol mit 10%iger Natronlauge (Bauer, Breit, *B.* **39**, 1919). — Hellgelbe Nadeln. F: 95,5—96,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton. — Färbt sich mit H_2SO_4 kirschrot.

4-Methoxy-ω-cinnamal-acetophenon-oxim $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-ω-cinnamal-acetophenon durch 4-stdg. Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkal. Lösung (Bauer, Breit, *B.* **39**, 1920). — Blättchen (aus Alkohol). F: 131,5°. Löslich in Alkohol; ziemlich löslich in Äther, Ligroin.

6. ***1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-ol-(1)-on-(4), Anhydroacetonbenzil*** $C_{17}H_{14}O_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Japp, Lander, *Soc.* **71**, 125, zu den Stellungsbezeichnungen α und β in den von „Anhydroacetonbenzil" abgeleiteten Namen vgl. Japp, Findlay, *Soc.* **75**, 1019.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot \overset{\beta}{C}H_2 \\ C_6H_5 \cdot C = \underset{\alpha}{C}H \end{array} \!\!> CO$$

— *B.* Durch Kondensation von Benzil mit überschüssigem Aceton in Gegenwart von überschüssiger wäßr. Kalilauge (Japp, Miller, *B.* **18**, 182; *Soc.* **47**, 27). — *Darst.* Man schüttelt 200 g Benzil, 125 g reines Aceton, 1 ccm Alkohol und 2 ccm 33%iger Kalilauge bis zur erfolgten Lösung und erwärmt dann mit 50 ccm Kalilauge; man gießt in heißes Wasser, wäscht mit Äther und krystallisiert aus Benzol um (Japp, Knox, *Soc.* **87**, 679; vgl. J., La., *Soc.* **71**, 130). — Farblose Prismen (aus Alkohol), Nadelbüschel (aus Benzol). F: 149° (J., M., *B.* **18**, 182; *Soc.* **47**, 27). — Entfärbt $KMnO_4$ in Gegenwart von Soda fast augenblicklich (J., La., *Soc.* **71**, 129). Durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig in der Kälte entsteht α.β-Dioxy-α.β-diphenyl-glutarsäure, die durch Verlust von CO_2 und H_2O in α-Oxy-α.β-diphenyl-β-propylen-α-carbonsäure übergeht (J., La., *Soc.* **71**, 133; vgl. J., M., *B.* **18**, 184; *Soc.* **47**, 30). Durch Natriumhypobromit wird Anhydroacetonbenzil zu β-Benzoyl-zimtsäure oxydiert (J., La., *Soc.* **71**, 132). Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entstehen Benzil, Oxalsäure, Benzoesäure und p-Nitro-benzoesäure (J., Burton, *Soc.* **51**, 429). Anhydroacetonbenzil liefert beim Kochen in Eisessig mit Phosphor und wenig rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 1.2-Diphenyl-cyclopenten-(1)-on-(4) (F: 110°); beim Kochen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor entsteht 1.2-Diphenyl-cyclopentan (J., La., *Soc.* **71**, 131; vgl. J., B., *Soc.* **51**, 422; Vorländer, v. Liebig, *B.* **37**, 1134). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol entsteht eine Verbindung $C_{34}H_{34}O_2$ (S. 202) (J., B., *Soc.* **51**, 425). Anhydroacetonbenzil gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (J., B., *Soc.* **51**, 425) oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (J., La., *Soc.* **71**, 130) die Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ (S. 202). Alkoh. Salzsäure erzeugt die Verbindung $C_{17}H_{13}OCl$ (S. 202) (J., B., *Soc.* **51**, 428). Bei der Kondensation von Anhydroacetonbenzil mit Benzaldehyd mittels schwacher alkoh. Kalilauge entstehen zwei stereoisomere Benzalanhydro-acetonbenzile (F: 213,5° und 232°) (Gray, *Soc.* **95**, 2143; vgl. J.,

FINDLAY, *Soc.* 75, 1023). Mit Cuminaldehyd erhält man Cuminal-anhydroacetonbenzil, mit Zimtaldehyd Cinnamalanhydroaceton-benzil, mit Benzil Anhydroacetondibenzil (s. nebenstehende Formel) (J., F., *Soc.* 75, 1017).

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{=\!=}CH \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH)\cdot C_6H_5 \end{array} \!\!>\! CO$$

Verbindung $C_{34}H_{34}O_2$. *B.* Durch Reduktion von Anhydroacetonbenzil in Alkohol mit Zinn und Salzsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 424). — Blättchen (aus Alkohol). F: 187° bis 188°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Benzol.

Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$. *B.* Beim Kochen von 10 g Anhydroacetonbenzil mit 100 g Wasser und 50 ccm konz. Schwefelsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 425) oder mit 30 g Acetanhydrid und 5 g wasserfreiem Natriumacetat (J., LANDER, *Soc.* 71, 130). Beim Erhitzen der Verbindung $C_{17}H_{13}OCl$ (s. u.) mit alkoh. Ammoniak auf 100° (J., B.). — Prismen (aus Benzol). Krystallisiert aus Benzol auch in benzolhaltigen Prismen (J., B.). Die benzolfreien Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 195—200° (J., B.). Schwer löslich in heißem Alkohol (J., B.). — Zerfällt beim Erhitzen in CO und die Verbindung $C_{33}H_{24}O$ (J., B.). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (J., B.).

Verbindung $C_{33}H_{24}O$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ (s. o.) im Vakuum auf 200—205° (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 426). — Krystallisiert (aus Benzol) mit 1 Mol. Benzol in viereckigen Tafeln, frei von Lösungsmittel aus Alkohol. F: 175° (JAPP, LANDER, *Soc.* 71, 131 Anm.). Schwer löslich in kochendem Alkohol (J., B.). — Liefert mit Phenylhydrazin eine bei 250° schmelzende Verbindung $C_{33}H_{24}(N_2H\cdot C_6H_5)$ (blaßgelbe Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol) (J., B.).

Verbindung $C_{17}H_{13}OCl$. *B.* Bei 24-stdg. Stehen einer Lösung von Anhydroacetonbenzil in konz. alkoh. Salzsäure (JAPP, BURTON, *Soc.* 51, 428). — Flache Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° die Verbindung $C_{34}H_{24}O_2$ (s. o.).

Bromanhydroacetonbenzil $C_{17}H_{13}O_2Br$. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung von Anhydroacetonbenzil in $CHCl_3$ mit Brom (JAPP, MILLER, *B.* 18, 184; *Soc.* 47, 29). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 172° unter Zersetzung. Wenig löslich in Alkohol.

7. ***1.2-Diphenyl-cyclopenten-(2)-ol-(3)-on-(4)*** $C_{17}H_{14}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC{-\!-}CH_2 \\ C_6H_5\cdot C{:}C(OH) \end{array}\!\!>\! CO$ ist desmotrop mit 1.2-Diphenyl-cyclopentandion-(3.4), Bd. VII, S. 817.

Acetat $C_{19}H_{16}O_3 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC{-\!-\!-\!-}CH_2 \\ C_6H_5\cdot C{:}C(O\cdot CO\cdot CH_3) \end{array}\!\!>\! CO$. *B.* Durch Erhitzen von 1.2-Diphenyl-cyclopentandion-(3.4) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (VORLÄNDER, SCHROEDTER, *B.* 36, 1494). — Tafeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 145°. Unlöslich in Alkalien; wird durch 1-stdg. Kochen mit verd. Kalilauge verseift.

Verbindung des Acetats mit schwefliger Säure $C_{19}H_{18}O_6S = C_{19}H_{16}O_3 + H_2SO_3$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf Dibenzalaceton bei 25—30° (V., SCH., *B.* 36, 1491). — Weiße Nadeln. F: ca. 109° (Zers.) Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Beim Erhitzen mit Sodalösung entsteht 1.2-Diphenyl-cyclopentandion-(3.4). — $NaC_{19}H_{17}O_6S + 3H_2O$. Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 240°. Wird über H_2SO_4 im Vakuum wasserfrei. — $KC_{19}H_{17}O_6S + H_2O$. — $Ba(C_{19}H_{17}O_6S)_2$. Schuppen (aus Wasser).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{16}O_2$.

1. ***1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α-Methyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{18}H_{16}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{=\!=}C(CH_3) \\ C_6H_5\cdot C(OH)-CH_2 \end{array}\!\!>\! CO$. *B.* Aus 10 g Benzil und 7 g Methyläthylketon durch Einw. von 100 ccm 0,5%iger alkoh. Kalilauge, neben wenig β-Methyl-anhydroacetonbenzil (JAPP, MELDRUM, *Soc.* 79, 1028). — Ist dimorph und bildet flache Krystalle mit schiefer Auslöschung vom Schmelzpunkt 118°, sowie isotrope, oktaederähnliche Krystalle vom Schmelzpunkt 133,5°; die erste Form geht beim Krystallisieren und beim Schmelzen leicht in die letztere über (J., MICHIE, *Soc.* 83, 276). Leicht löslich in Alkohol und Äther (J., ME.). — Wird durch Kaliumhypobromit zu α-Desylidenpropionsäure (Syst. No. 1300) und Diphenylmaleinsäure, durch CrO_3 in Eisessig zu β.γ-Oxido-β.γ-diphenyl-γ-aceto-buttersäure (Syst. No. 2619) oxydiert (J., MI., *Soc.* 83, 289). Bei kurzem Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) entsteht 1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (Bd. VII, S. 508); bei 5-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor resultiert 1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopentan (Bd. V, S. 652) (J., ME.). Kochen mit Schwefelsäure oder Eisessig liefert eine Verbindung $C_{36}H_{28}O_2$ (S. 203) (J., ME.). α-Methyl-anhydroacetonbenzil geht bei Behandlung mit Methylalkohol bezw. Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure in den Methyl- bezw. Äthyläther (S. 203) über (GRAY,

Soc. **95**, 2134). Kondensiert sich mit Benzaldehyd zu α-Methyl-β-benzal-anhydroacetonbenzil (S. 222); mit Benzil und alkoh. Kalilauge entsteht α-Methyl-anhydro-acetondibenzil (s. nebenstehende Formel) (J., ME.).

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C{=}C(CH_3) \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH \end{array}\!\!>\!CO \qquad C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH)\cdot C_6H_5$$

Verbindung $C_{36}H_{28}O_2$. *B.* Aus α-Methyl-anhydroacetonbenzil (S. 202) durch Kochen mit Eisessig oder ca. 50%iger Schwefelsäure, ebenso aus β-Methyl-anhydroacetonbenzil (s. u.) durch Erhitzen mit Ameisensäure auf 130° (J., MELDRUM, *Soc.* **79**, 1031). — Prismen oder Platten (aus Eisessig oder Amylalkohol). Schmilzt bei 230° unter Entwicklung von CO. Schwer löslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln.

Methyläther des α-Methyl-anhydroacetonbenzils $C_{19}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{18}H_{15}:O$. *B.* Aus α-Methyl-anhydroacetonbenzil beim Behandeln mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (GRAY, *Soc.* **95**, 2135). — Rechtwinklige Tafeln (aus Alkohol). F: 69°.

Äthyläther des α-Methyl-anhydroacetonbenzils $C_{20}H_{20}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{18}H_{15}:O$. *B.* Aus α-Methyl-anhydroacetonbenzil bei 3-stdg. Kochen mit viel absol. Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (GRAY, *Soc.* **95**, 2134). — Blättchen (aus Alkohol). F: 110°. — Wird durch H_2O_2 in Eisessig oder durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure in α-Methyl-anhydroacetonbenzil zurückverwandelt. Liefert mit Benzaldehyd und alkoh. Kalilauge den Äthyläther des α-Methyl-β-benzal-anhydroacetonbenzils.

2. ***1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5), β-Methyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{18}H_{16}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(CH_3) \\ C_6H_5\cdot C{=\!=\!=}CH \end{array}\!\!>\!CO$. *B.* Bei der Kondensation von Benzil mit Methyläthylketon in Gegenwart von wäßr. Kalilauge (JAPP, BURTON, *Soc.* **51**, 431); daneben bilden sich α-Methyl-anhydroacetonbenzil (S. 202) und Äthyl-[β-phenyl-β-benzoyl-vinyl]-keton (Bd. VII, S. 818) (J., MELDRUM, *Soc.* **79**, 1029). Durch kurzes Erhitzen von Äthyl-[β-phenyl-β-benzoyl-vinyl]-keton auf 330° (J., ME.). — *Darst.* Aus 80 g Benzil, 50 g Methyläthylketon, 0,5 ccm Alkohol und 60 ccm 33%iger Natronlauge bei 3½-stdg. Erwärmen; man gießt in heißes Wasser, wäscht mit Äther und löst in heißem Alkohol (J., KNOX, *Soc.* **87**, 680). — Prismen (aus Alkohol). F: 180° (J., ME.). — Entfärbt $KMnO_4$ in Gegenwart von Soda fast momentan (J., LANDER, *Soc.* **71**, 129). Bei der Oxydation mit CrO_3 entsteht $\alpha'.\beta$-Dioxy-α-methyl-$\alpha'.\beta$-diphenyl-glutarsäure (J., MICHIE, *Soc.* **83**, 292). β-Methyl-anhydroacetonbenzil geht beim kurzen Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) in 1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (Bd. VII, S. 508) über (J., ME.). Wird durch Kochen mit ca. 50%iger Schwefelsäure nicht verändert, durch stärkere Säure verkohlt (J., ME.). Beim Erhitzen mit Ameisensäure auf 130° entsteht die Verbindung $C_{36}H_{28}O_2$ (s. o.) (J., ME.). Beim Kochen mit Eisessig entsteht Äthyl-[β-phenyl-β-benzoyl-vinyl]-keton; dieselbe Umwandlung bewirkt langsam und unvollständig auch alkoh. Kalilauge in zur Lösung unzureichender Menge bei Zimmertemperatur (J., ME.). β-Methyl-anhydroacetonbenzil liefert bei längerem Stehen mit Benzaldehyd in alkoh. Kalilauge Äthyl-[β-phenyl-β-benzoyl-vinyl]-keton und α-Methyl-β-benzal-anhydroacetonbenzil (J., ME.; J., FINDLAY, *Soc.* **75**, 1019 Anm.).

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{18}O_2$.

1. ***[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-[β-styryl-vinyl]-keton, η-Oxy-ε-oxo-$\alpha.\eta$-diphenyl-$\alpha.\gamma$-heptadien, α-[α-Oxy-benzyl]-α'-cinnamal-aceton*** $C_{19}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ oder ***Styryl-[β-oxy-γ-benzal-propyl]-keton, ε-Oxy-γ-oxo-$\alpha.\eta$-diphenyl-$\alpha.\zeta$-heptadien, α-[α-Oxy-γ-phenyl-allyl]-α'-benzal-aceton*** $C_{19}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

η-Isoamylthio-ε-oxo-$\alpha.\eta$-diphenyl-$\alpha.\gamma$-heptadien, α-[α-Isoamylthio-benzyl]-α'-cinnamal-aceton $C_{24}H_{28}OS = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_5H_{11})\cdot C_6H_5$ oder **ε-Isoamylthio-γ-oxo-$\alpha.\eta$-diphenyl-$\alpha.\zeta$-heptadien, Styryl-[β-isoamylthio-γ-benzal-propyl]-keton** $C_{24}H_{28}OS = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_5H_{11})\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, *Soc.* **87**, 19. — *B.* Aus 2,5 g Benzalcinnamalaceton und 1 g Isoamylmercaptan mit Natriumäthylat (R., *Soc.* **87**, 466). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 69° bis 70°; leicht löslich in Benzol und Chloroform (R., *Soc.* **87**, 466).

η-Phenylthio-ε-oxo-$\alpha.\eta$-diphenyl-$\alpha.\gamma$-heptadien, α-[α-Phenylthio-benzyl]-α'-cinnamal-aceton $C_{25}H_{22}OS = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$ oder **ε-Phenylthio-γ-oxo-$\alpha.\eta$-diphenyl-$\alpha.\zeta$-heptadien, Styryl-[β-phenylthio-γ-benzal-propyl]-keton** $C_{25}H_{22}OS = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2,3 g Benzalcinnamalaceton und 1 g Thiophenol mit wenig Diäthylamin (R., *Soc.* **87**, 466). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 133—134°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

2. ***δ-Oxo-α-phenyl-η-[4-oxy-phenyl]-heptadien von unbekannter Lage der Doppelbindungen*** $C_{19}H_{18}O_2$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_4H_6 \cdot C_6H_5$ oder $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_4H_4 \cdot C_6H_5$.

Anisalcinnamalaceton-dibromid $C_{20}H_{18}O_2Br_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_4H_4Br_2 \cdot C_6H_5$ oder $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_4H_4 \cdot C_6H_5$[1]. *B.* Aus 1 g Anisalcinnamalaceton in trocknem Chloroform durch 0,54 g Brom in Chloroform (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 79). — Farblose Prismen (aus Äther). F: 135—136°. Schwer löslich in warmem Benzol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Lösung, die sich mit der Zeit unter Bildung eines rötlichen Niederschlages entfärbt.

3. ***1-Äthyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α-Äthyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{19}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C{=}C(C_2H_5) \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Man erwärmt 40 g Benzil und 30 g Methylpropylketon mit 30 ccm 33%iger wäßr. Kalilauge 16 Stdn. oder man läßt 10 g Benzil mit 7,5 g Methylpropylketon und 125 ccm 0,5%iger alkoh. Kalilauge 1 Monat stehen; daneben entsteht β-Äthyl-anhydroacetonbenzil (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1038). — Prismen (aus Alkohol). F: 114°. — Kondensiert sich mit Benzaldehyd zu α-Äthyl-β-benzal-anhydroacetonbenzil.

4. ***1-Äthyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5), β-Äthyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{19}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH(C_2H_5) \\ C_6H_5 \cdot C{=\!=\!=}CH \end{matrix}\!\!>\!CO$. Zur Konstitution vgl. JAPP, LANDER, *Soc.* **71**, 129; J., FINDLAY, *Soc.* **75**, 1019. — *B.* Aus Benzil, Methylpropylketon und wäßr. oder alkoh. Kalilauge, neben α-Äthyl-anhydroacetonbenzil (JAPP, BURTON, *Soc.* **51**, 432; J., MELDRUM, *Soc.* **79**, 1038). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (J., B.; J., ME.). In Alkohol schwerer löslich als die α-Verbindung. — Reagiert nicht mit Benzaldehyd (J., ME.).

5. ***1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5), β.β-Dimethyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{19}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot C(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \cdot C{=\!=\!=}CH \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Aus Methylisopropylketon und Benzil durch alkoh. Kalilauge (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1037). — Prismen oder Platten (aus Alkohol). F: 181° (J., ME.). — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht α'.β-Oxido-α.α-dimethyl-α'.β-diphenyl-glutarsäure (Syst. No. 2601) (J., MICHIE, *Soc.* **83**, 306). Liefert beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure das zugehörige Acetat (s. u.) (GRAY, *Soc.* **95**, 2137).

Acetat $C_{21}H_{20}O_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{19}H_{17}:O$. *B.* Aus β.β-Dimethyl-anhydroacetonbenzil beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wenig H_2SO_4 (GRAY, *Soc.* **95**, 2137). — Vierseitige Tafeln (aus Alkohol). F: 137°. — Liefert bei mehrtägigem Stehen mit alkoh. Kalilauge und nachfolgendem Ansäuern der Lösung 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentandion-(4.5) (Bd. VII, S. 820) (GRAY, *Soc.* **95**, 2146).

Oxim des Acetats $C_{21}H_{21}O_3N$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{19}H_{17}:N \cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol). F: 164° (Zers.) (GRAY, *Soc.* **95**, 2147).

6. ***1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-on-(5)*** $C_{19}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \cdot C{=}C(OH) \end{matrix}\!\!>\!CO$ ist desmotrop mit 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentandion-(4.5), Bd. VII, S. 820.

Methyläther $C_{20}H_{20}O_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_{19}H_{17}:O$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentandion-(4.5) durch Einw. von Methyljodid und Natriummethylat (GRAY, *Soc.* **95**, 2147). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88,5°.

Acetat $C_{21}H_{20}O_3$ = $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{19}H_{17}:O$. *B.* Aus 1.1-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentandion-(4.5) und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas H_2SO_4 (GRAY, *Soc.* **95**, 2147). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92,5°.

7. ***1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α.β-Dimethyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{19}H_{18}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C{=\!=\!=}C(CH_3) \\ C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CH(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Entsteht neben Äthyl-[α-desyliden-äthyl]-keton (Bd. VII, S. 820), wenn man 10 g Benzil, 7,5 g Diäthylketon

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] weisen BAUER, DIETERLE (*B.* **44**, 2691) nach, daß der Verbindung die Konstitution $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ zukommt.

und 100 ccm 0,5%iger alkoh. Kalilauge 1 Monat stehen läßt oder 40 g Benzil mit 30 g Diäthylketon und 30 ccm 33%iger wäßr. Kalilauge 24 Stdn. erwärmt, im letzten Fall in besserer Ausbeute (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1036; vgl. J., BURTON, *Soc.* **51**, 432). Entsteht auch durch kurzes Erhitzen des Äthyl-[α-desyliden-äthyl]-ketons auf 300—320° (J., ME., *Soc.* **79**, 1037). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 150° (J., B.). — Entfärbt $KMnO_4$ in Gegenwart von Soda erst nach 5 Minuten (J., LANDER, *Soc.* **71**, 129). Bei der Oxydation mit CrO_3 entstehen β.γ-Oxido-α-methyl-β.γ-diphenyl-γ-acetyl-buttersäure (Syst. No. 2619) und 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentantriol-(1.2.3)-on-(5) (J., MICHIE, *Soc.* **83**, 294). Wird durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) zu 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (Bd. VII, S. 509) reduziert; bei 1½-stdg. Kochen mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entsteht 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentanon-(5) (Bd. VII, S. 496) (J., MAITLAND, *Soc.* **85**, 1477). Liefert mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen H_2SO_4 die Verbindung $C_{38}H_{32}O_2$ (s. u.) (GRAY, *Soc.* **95**, 2134).

Verbindung $C_{38}H_{32}O_2$. *B.* Aus α.β-Dimethyl-anhydroacetonbenzil, Essigsäureanhydrid und wenig H_2SO_4 (GRAY, *Soc.* **95**, 2134). — Rechtwinklige Prismen (aus Alkohol). F: 181—182°.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{20}O_2$.

1. ***1-Propyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α-Propyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{20}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\!:\!C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3) \\ C_6H_5\cdot C(OH)\text{———}CH_2 \end{matrix} \!>\! CO$. *B.* Aus Methylbutylketon und Benzil durch KOH, neben dem schwerer löslichen β-Propyl-anhydroacetonbenzil (s. u.) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1040). — Prismen (aus Äther), sechsseitige Platten (aus Alkohol). F: 89°.

2. ***1-Propyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5), β-Propyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{20}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3) \\ C_6H_5\cdot C\text{=======}CH \end{matrix} \!>\! CO$. *B.* Aus Methylbutylketon und Benzil durch KOH, neben dem leichter löslichen α-Propyl-anhydroacetonbenzil (s. o.) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1040). — Prismen (aus Alkohol). F: 152°.

3. ***1-Isopropyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α-Isopropyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{20}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\!:\!C[CH(CH_3)_2] \\ C_6H_5\cdot C(OH)\text{———}CH_2 \end{matrix} \!>\! CO$. *B.* Aus Benzil, Methylisobutylketon und 0,5%iger alkoh. Kalilauge in der Kälte, neben β-Isopropyl-anhydroacetonbenzil (s. u.) (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 676). — Nadeln oder sechsseitige Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 142°.

4. ***1-Isopropyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5), β-Isopropyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{20}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH[CH(CH_3)_2] \\ C_6H_5\cdot C\text{=======}CH \end{matrix} \!>\! CO$. *B.* Aus Benzil, Methylisobutylketon und 0,5%iger alkoh. Kalilauge in der Kälte, neben α-Isopropyl-anhydroacetonbenzil (s. o.) (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 676). — Flache gelbe Prismen (aus Petroläther). F: 161,5°.

5. ***1.1.4-Trimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5), α.β.β-Trimethyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{20}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C(CH_3)_2 \\ C_6H_5\cdot C\text{===}C(CH_3) \end{matrix} \!>\! CO$. *B.* Aus Äthylisopropylketon und Benzil durch Natriumäthylat in absol. Alkohol bei 2-monatigem Stehen in geringer Ausbeute (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1039). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131°.

7. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{22}O_2$.

1. ***1.4-Diäthyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α.β-Diäthyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{21}H_{22}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{=====}C(C_2H_5) \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(C_2H_5) \end{matrix} \!>\! CO$. *B.* Aus Dipropylketon und Benzil durch alkoh. Kalilauge in der Kälte (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1041). — Platten (aus Alkohol). F: 113—114°.

2. ***2-Oxy-1-[campheryliden-(3)-methyl]-naphthalin, 3-{[2-Oxy-naphthyl-(1)]-methylen}-campher, [2-Oxy-naphthyl-(1)]-[campheryliden-(3)]-methan*** $C_{21}H_{22}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{matrix} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO & & \\ \quad\; | \quad C(CH_3)_2 \quad | & & HO\cdot C_{10}H_6 \\ H_2C\text{—}CH\text{———}C\text{===} & & CH \end{matrix}$$

3-{[2-Methoxy-naphthyl-(1)]-methylen}-campher $C_{22}H_{24}O_2$ = $C_8H_{14}<{CO \atop C:CH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3}$. *B.* Aus Natriumcampher und 2-Methoxy-naphthaldehyd-(1) (HELBRONNER, *C. r.* **133**, 45). — Krystalle. F: 78°. $[\alpha]_D$: + 119,86° (in Alkohol).

3-{[2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-methylen}-campher $C_{23}H_{26}O_2$ = $C_8H_{14}<{CO \atop C:CH\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5}$. *B.* Aus Natriumcampher und 2-Äthoxy-naphthaldehyd-(1) (HELBRONNER, *C. r.* **133**, 44). — Krystalle. F: 100°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig. $[\alpha]_D$: + 121,13° (in Alkohol; p = 5,32). Wird durch einige Tropfen konz. Schwefelsäure blutrot gefärbt; Wasserzusatz bringt diese Färbung zum Verschwinden. — Liefert bei der Einw. von Natriumamalgam und Alkohol 3-{[2-Äthoxy-naphthyl-(1)]-methyl}-campher.

8. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{24}O_2$.

1. ***1-n-Amyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α-n-Amyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{22}H_{24}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C:C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3) \\ C_6H_5\cdot C(OH)\text{———}CH_2 \end{matrix}>CO$. *B.* Entsteht neben β-n-Amyl-anhydroacetonbenzil (s. u.) wenn man 10 g Benzil mit 11 g Methyl-n-hexyl-keton und 125 ccm 0,5%iger alkoh. Kalilauge 1 Monat stehen läßt (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1041). — Sechsseitige Platten (aus Ligroin). F: 57°.

2. ***1-n-Amyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5), β-n-Amyl-anhydroacetonbenzil*** $C_{22}H_{24}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3) \\ C_6H_5\cdot C\text{=======}CH \end{matrix}>CO$. *B.* Man erwärmt 40 g Benzil mit 44 g Methyl-n-hexyl-keton und 30 ccm 33%iger wäßr. Kalilauge 15 Stdn. (JAPP, BURTON, *Soc.* **51**, 433; J., MELDRUM, *Soc.* **79**, 1041). Entsteht neben α-n-Amyl-anhydroacetonbenzil, wenn man 10 g Benzil mit 11 g Methyl-n-hexyl-keton und 125 ccm 0,5%iger alkoh. Kalilauge 1 Monat stehen läßt (J., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150,5° (J., B.; J., M.). — Entfärbt $KMnO_4$ in Gegenwart von Soda in wenigen Minuten (J., LANDER, *Soc.* **71**, 129).

9. 1.7.7-Trimethyl-3-[α-oxy-benzhydryl]-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[Diphenyl-oxy-methyl]-campher, Diphenyl-[campheryl-(3)]-carbinol

$C_{23}H_{26}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzophenon auf das Reaktionsprodukt aus Magnesium und α-Brom-campher in Äther (MALMGREN, *B.* **35**, 3912; **36**, 2631). — Würfel (aus Ligroin). F: 122,5° (M., *B.* **35**, 3912; **36**, 2632). $[\alpha]_D$: + 62° 49′ (in Alkohol) (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 976). — Liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure oder Brenztraubensäure auf 100° die Verbindung $C_{23}H_{26}O_2$ (s. u.) und in geringer Menge 3-Diphenylmethylen-campher (H., B.).

$$\begin{matrix} H_2C\text{—}C(CH_3)\text{—}CO \\ | \quad C(CH_3)_2 \quad | \\ H_2C\text{—}CH\text{——}CH\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH \end{matrix}$$

Verbindung $C_{23}H_{26}O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Diphenyl-[campheryl-(3)]-carbinol mit wasserfreier Ameisensäure oder Brenztraubensäure auf 100°, neben wenig 3-Diphenylmethylen-campher (HALLER, BAUER, *C. r.* **142**, 976). — Weiße Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: 200°. Löslich in siedender alkoh. Kalilauge. Bildet ein in Alkalilauge unlösliches, in Wasser lösliches Kaliumsalz.

l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_2$.

1. ***3-Oxy-4-oxo-1-benzal-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-phenylmethid-(4)*** bezw. ***3.4-Dioxo-1-benzyl-naphthalin-dihydrid-(3.4), 4-Benzyl-naphthochinon-(1.2)*** $C_{17}H_{12}O_2$ = $C_6H_4<{C(:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH \atop CO\text{———}C\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4<{C(CH_2\cdot C_6H_5):CH \atop CO\text{———}CO}$.

3-Oxy-4-oxo-1-[2.4-dinitro-benzal]-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[(2.4-dinitro-phenyl)-methid]-(4) bezw. **3.4-Dioxo-1-[2.4-dinitro-benzyl]-naphthalin-dihydrid-(3.4), 4-[2.4-Dinitro-benzyl]-naphthochinon-(1.2)** $C_{17}H_{10}O_6N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C[:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2]\cdot CH \\ CO\text{———————}C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C[CH_2\cdot C_6H_3(NO_2)_2]:CH \\ CO\text{———————}CO\end{matrix}$. *B.* Aus 2.4-Dinitro-toluol, dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) und n-Natronlauge in Alkohol (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1131). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 238—240° unter Schwarzfärbung. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Essigester, löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotorange. Die violette Lösung in alkoh. Alkalien färbt sich beim Erwärmen rotbraun.

2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-[(2.4-dinitro-phenyl)-methid]-(4) $C_{18}H_{12}O_6N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C[:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2]\cdot CH \\ CO\text{———————}C\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung, Dimethylsulfat und Kalilauge (S., B., Z., *C.* **1907** I, 1131). — Orangefarbene Prismen (aus Aceton). Sintert bei 207°, schmilzt bei 216°. Löslich in warmem Eisessig, Aceton, Methylalkohol, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther.

2-Acetoxy-naphthochinon-(1.4)-[(2.4-dinitro-phenyl)-methid]-(4) $C_{19}H_{12}O_7N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C[:CH\cdot C_6H_3(NO_2)_2]\cdot CH \\ CO\text{———————}C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. Gelblich-weißes Pulver. F: 187,5—188°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in Petroläther (S., B., Z., *C.* **1907** I, 1131).

3-Oxy-4-oxo-1-[2.4.6-trinitro-benzal]-naphthalin-dihydrid-(1.4), 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[(2.4.6-trinitro-phenyl)-methid]-(4) bezw. **3.4-Dioxo-1-[2.4.6-trinitro-benzyl]-naphthalin-dihydrid-(3.4), 4-[2.4.6-Trinitro-benzyl]-naphthochinon-(1.2)** $C_{17}H_9O_8N_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C[:CH\cdot C_6H_2(NO_2)_3]\cdot CH \\ CO\text{———————}C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C[CH_2\cdot C_6H_2(NO_2)_3]:CH \\ CO\text{———————}CO\end{matrix}$. *B.* Aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4), 2.4.6-Trinitro-toluol und Natronlauge in wäßr.-alkoh. Lösung (S., B., Z., *C.* **1907** I, 1131). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Sintert bei 254° und schmilzt bei 260°. Leicht löslich in heißem Eisessig, weniger in Chloroform, Aceton, Essigester, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol, Petroläther, Wasser. — Die acetonisch-alkalische Lösung ist carminrot.

2. ***4-Oxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-Benzoyl-naphthol-(1)*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

Phenyl-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthyl-α-naphthyl-äther mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1209). — Nadeln. F: 74—75°.

3. ***2-Oxy-x-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[β-oxy-naphthyl-(x)]-keton, x-Benzoyl-naphthol-(2)*** $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Die Aluminiumchlorid-Verbindung entsteht aus β-Naphthol und Benzoylchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von $AlCl_3$; man zerlegt sie mit Wasser (PERRIER, *C. r.* **116**, 1141). Die Aluminiumchlorid-Verbindung entsteht ferner aus β-Naphthol und der Aluminiumchlorid-verbindung des Benzoylchlorids $C_6H_5\cdot COCl + AlCl_3$ in siedendem Schwefelkohlenstoff (P., *C. r.* **116**, 1299). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 141°. Leicht sublimierbar. Leicht löslich in Alkalien. — Verbindet sich mit Phenylhydrazin. — $C_{17}H_{12}O_2 + AlCl_3$. Goldgelbe Krystalle.

4. ***1.2-Diphenylen-cyclopenten-(2)-ol-(1)-on-(4), Anhydroacetonphenanthrenchinon*** $C_{17}H_{12}O_2$ = $\begin{matrix}C_6H_4\cdot C(OH)-CH_2 \\ C_6H_4\cdot C\text{=====}CH\end{matrix}>CO$. *B.* Entsteht in kleiner Menge neben Diacetonphenanthrenchinon $C_{20}H_{20}O_4$ (Syst. No. 808) beim Versetzen eines Gemisches aus 50 g Phenanthrenchinon und 43 g völlig reinem Aceton mit überschüssiger Kalilauge (D: 1,27). Das Produkt wird mit Äther gewaschen und die in den Äther übergegangene Verbindung wiederholt aus kochendem Benzol umkrystallisiert (JAPP, MILLER, *B.* **17**, 2827; *Soc.* **47**, 17). — Nadeln. F: 195°. Mäßig löslich in heißem Benzol oder Alkohol.

2. 1-Phenyl-3-[2-oxy-benzal]-cyclopenten-(5)-on-(4), 1-Phenyl-3-salicylal-cyclopenten-(5)-on-(4) $C_{18}H_{14}O_2$ = $\begin{matrix}HC\cdot CO \\ C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\end{matrix}>C:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

B. Aus 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) und Salicylaldehyd in Alkohol + 10⁰/₀iger Natronlauge (BORSCHE, MENZ, *B.* **41**, 202). — Grünstichig gelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 183—184°. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot. Beim Überleiten von HCl entsteht ein orangerotes, zersetzliches Produkt.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_2$.

1. ***ε-Oxo-α-phenyl-η-[4-oxy-phenyl]-α.γ.ζ-heptatrien, α-[4-Oxy-benzal]-α'-cinnamal-aceton*** $C_{19}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α-Anisal-α'-cinnamal-aceton $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und Cinnamalaceton durch 10⁰/₀ige Natronlauge (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 76). — Gelbe Krystalle (aus Äther + Essigester). F: 138°. Ziemlich löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Äther, CCl_4, Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit Violettfärbung unter allmählicher Abscheidung eines rötlichen Niederschlages. — $C_{20}H_{18}O_2 + 2\,HCl$. *B.* Aus dem trocknen Keton durch Chlorwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur (F., C., *G.* **38** II, 88). Grünes, metallisch glänzendes Pulver. Die Chloroformlösung ist rot. Bildet an der Luft oder mit Wasser das Keton zurück. — $C_{20}H_{18}O_2 + 3\,HCl$. *B.* Aus dem Keton und Chlorwasserstoff bei —18° (F., C., *G.* **38** II, 88). Dunkelgraues Pulver. Verhält sich wie das Bis-hydrochlorid.

2. ***1-[α-Oxy-benzhydryl]-cyclohexadien-(2.5)-on-(4), Diphenyl-[cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-yl]-carbinol, chinoide Form des Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-carbinols*** $C_{19}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot HC{<}{CH:CH \atop CH:CH}{>}CO$. Vgl. darüber Bd. VI, S. 1044.

3. ***1-Benzyliden-3-[4-oxy-benzyliden]-cyclopentanon-(2), 1-Benzal-3-[4-oxy-benzal]-cyclopentanon-(2)*** $C_{19}H_{16}O_2 = {HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C—CO \atop H_2C—CH_2}{>}C:CH\cdot C_6H_5$.

Höherschmelzendes 1-Benzal-3-anisal-cyclopentanon-(2) $C_{20}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C_5H_4O:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anisaldehyd, Benzaldehyd und Cyclopentanon in 50⁰/₀igem Alkohol bei Zusatz von 10⁰/₀iger Natronlauge bei Zimmertemperatur, neben dem niedriger schmelzenden Steroisomeren und wenig 1.3-Dianisal-cyclopentanon-(2) (STOBBE, GEORGI, HAERTEL, *B.* **42**, 927). Aus den beiden stereoisomeren 3-[α-Phenacyl-benzyl]-1-anisal-cyclopentanonen-(2) beim Destillieren unter 12 mm Druck, neben dem niedriger schmelzenden 1-Benzal-3-anisal-cyclopentanon-(2) und anderen Verbindungen (ST., G., H., *B.* **42**, 926). — Gelbe Lamellen (aus Alkohol). F: 153° (ST., G., H.). Leicht löslich in Alkohol (ST., G., H.). Absorptionsspektrum (ST., *A.* **370**, 94; ST., H., *A.* **370**, 102). — Wird durch Belichten seiner Krystalle oder Lösungen teilweise in das niedriger schmelzende Stereoisomere umgelagert (ST., G., H.). Addiert bei + 15° 1 Mol. HCl zu einer violettschwarzen Verbindung, bei —75° 4 Mol. HCl (ST., H., *A.* **370**, 114). Verbindet sich leicht mit Brom (ST., G., H.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Lösung (ST., G., H.); Basizität gegen Schwefelsäure: ST., H., *A.* **370**, 124. — Verbindung mit Dichloressigsäure $C_{20}H_{18}O_2 + C_2H_2O_2Cl_2$. Citronengelb. F: 68°. Die Lösungen sind braun (ST., H., *A.* **370**, 112). — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_{20}H_{18}O_2 + 2\,C_2HO_2Cl_3$. Citronengelb. F: 97°. Die Lösungen sind rotbraun (ST., H.).

Niedrigerschmelzendes 1-Benzal-3-anisal-cyclopentanon-(2), Iso-[1-benzal-3-anisal-cyclopentanon-(2)] $C_{20}H_{18}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C_5H_4O:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Siehe bei dem höherschmelzenden Stereoisomeren. Entsteht aus diesem auch durch Belichten seiner Krystalle oder Lösungen (STOBBE, GEORGI, HAERTEL, *B.* **42**, 927; *B.* **42**, 928). — Dunkelcitronengelbe verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 147° (ST., G., H.). Schwer löslich in Alkohol (ST., G., H.). Absorptionsspektrum: ST., H., *A.* **370**, 102. — Addiert bei + 15° 1 Mol. HCl zu einer violettschwarzen Verbindung, bei — 75° 4 Mol. HCl (ST., H., *A.* **370**, 114). Addiert leicht Brom (ST., G., H.). Gibt mit konz. Schwefelsäure eine kirschrote Lösung (ST., G., H.); Basizität gegen Schwefelsäure: ST., H., *A.* **370**, 124.

4. ***[β-Phenäthyl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[1-oxy-naphthyl-(2)]-propan*** $C_{19}H_{16}O_2$, s. nebenstehende Formel.

OH
$\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$

[α.β-Dibrom-β-phenyl-äthyl]-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-propan $C_{21}H_{16}O_3Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Styryl-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton in CS_2-Lösung durch Brom (v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 706). — Nadeln (aus Benzol-Alkohol). F: 186—187°.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_2$.

1. ***1-Methyl-3-[α-oxy-benzhydryl]-cyclohexadien-(1.4)-on-(6), Diphenyl-[3-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4)-yl]-carbinol, chinoide Form des Diphenyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-carbinols*** $C_{20}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C(OH)\cdot HC{<}{CH{=}CH \atop CH:C(CH_3)}{>}CO$. Vgl. darüber Bd. VI, S. 1047.

2. ***1-Isopropyliden-2.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5), β-Isopropyliden-anhydroacetonbenzil*** $C_{20}H_{18}O_2 = {C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C[:C(CH_3)_2] \atop C_6H_5\cdot C\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!CH}{>}CO$. *B.* Aus 20 g Benzil und 15 g Mesityloxyd mit 15 ccm 33%iger Kalilauge in der Wärme (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 674). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 205,5°. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 1-Isopropyliden-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (Bd. VII, S. 515).

Acetat $C_{22}H_{20}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{20}H_{17}:O$. *B.* Aus β-Isopropyliden-anhydroacetonbenzil mit Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen H_2SO_4 beim Stehen (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 675). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). Schmilzt bei 139—140°, erstarrt dann wieder und schmilzt schließlich bei 154—155°.

5. 10-Oxo-9-[4-oxy-benzal]-anthracenoktahydrid, ms-[4-Oxy-benzal]-hexahydroanthron $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_{10}{<}{C(:CH\cdot C_6H_4\cdot OH) \atop CO}{>}C_6H_4$.

10-Oxo-9-anisal-anthracen-oktahydrid, ms-Anisal-hexahydroanthron $C_{22}H_{22}O_2 = C_6H_{10}{<}{C(:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3) \atop CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus Anisaldehyd und Hexahydroanthron (Bd. VII, S. 395) in wäßr. alkoh. Kalilauge (GODCHOT, *Bl.* [4] **1**, 126; *A. ch.* [8] **12**, 515). — Gelbe Tafeln (aus Essigester). F: 152°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigester, Benzol und Chloroform. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot. — Reagiert weder mit Hydroxylamin noch mit Semicarbazid.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{10}O_2$.

1. ***Phenylen-[4-oxy-naphthylen-(1.2)]-keton, Oxy-chrysofluorenon, Oxy-chrysoketon, „Oxy-naphthofluorenon"*** $C_{17}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel.

CO, OH

Methoxy-chrysofluorenon, „Methoxy-naphthofluorenon" $C_{18}H_{12}O_2 = CH_3\cdot O\cdot C_{10}H_5{<}{CO}{>}C_6H_4$. *B.* Durch Kochen der diazotierten Lösung von 4-Methoxy-1-[2-amino-benzoyl]-naphthalin, neben 4-Methoxy-1-salicoyl-naphthalin (ULLMANN, DENZLER, *B.* **39**, 4338). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in heißem Benzol und heißem Eisessig, schwer in heißem Alkohol und in Ligroin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbstichig grün.

2. ***3-Oxy-1.9-benzanthron-(10), 3-Oxy-peribenzanthron***[1] $C_{17}H_{10}O_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-anthranol-(9) (S. 189) und Glycerin in Gegenwart von Schwefelsäure bei 150° oder in Gegenwart von Chlorzink bei 180° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 187495; *C.* **1907** II, 1367). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol und Xylol). F: 291°. In konz. Schwefelsäure mit moosgrüner Fluorescenz löslich, ebenso in verd. Natronlauge.

CH, HC, CH, C, CO, OH

[1]) Die im D. R. P. 187495 angenommene Formel eines 2-Oxy-benzanthrons ist unhaltbar geworden und durch obige Formel zu ersetzen (SCHOLL, Priv.-Mitt. vom 5. V. 1923; vgl. indessen BRADSHAW, PERKIN, *Soc.* **121**, 917); das 2-Oxy-benzanthron ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von SCHOLL, SEER (*A.* **394**, 153; vgl. auch SEER, SCHOLL, *A.* **398**, 84) beschrieben worden.

3. ***4 oder 5 oder 8-Oxy-1.9-benzanthron-(10), 4 oder 5 oder 8-Oxy-peribenzanthron*** $C_{17}H_{10}O_2$ = [Strukturformeln: drei isomere Formeln mit OH bzw. HO, jeweils verbunden durch „oder"]

B. Durch Einw. von Glycerin auf 1-Oxy-anthrachinon in konz. schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Anilinsulfat bei 150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 187495; *C.* **1907** II, 1367). Aus 1-Oxy-anthrachinon und Derivaten des Glycerins (wie Triacetin) in Gegenwart von H_2SO_4 und Anilinsulfat bei 145° (B. A. S. F., D. R. P. 204354; *C.* **1909** I, 113). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 179,5°; in konz. Schwefelsäure mit moosgrüner Fluorescenz löslich; in kalter verd. Natronlauge sehr wenig löslich; leichter löslich in heißer Natronlauge mit gelber Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 187495; *C.* **1907** II, 1367).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_2$.

1. ***3-Oxy-fuchson***[1]) $C_{19}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2C:C<{CH:C(OH) \atop CH=CH}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Dioxy-triphenylcarbinol (SACHS, THONET, *B.* **37**, 3330). — Dunkelorangefarbenes Pulver. F: 123°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Petroläther. — Färbt Kattun mit Eisenbeize schwarzviolett, mit Zinnbeize rotbraun, mit Aluminiumbeize ebenso, mit Chrombeize grauviolett.

2. ***2'-Oxy-fuchson***[1]) $C_{19}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C<{CH:CH \atop CH:CH}>CO$. *B.* Aus 2.4'-Dioxy-triphenylcarbinol durch Erhitzen auf 150° oder besser durch Kochen der Lösung in Anisol (BAEYER, *A.* **354**, 179). — Orangefarbige Prismen (aus Anisol). F: 204—205°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in Alkali mit blauroter Farbe, die bald unter Rückbildung des Carbinols verschwindet. Blutrot löslich in konz. Schwefelsäure.

3. ***3'-Oxy-fuchson***[1]) $C_{19}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C<{CH:CH \atop CH:CH}>CO$. *B.* Aus 3.4'-Dioxy-triphenylcarbinol beim Erhitzen auf 150° (BAEYER, *A.* **354**, 180). — Orangefarbige Prismen (aus Aceton) vom Schmelzpunkt 183°; chloroformhaltige Krystalle (aus Chloroform) vom Schmelzpunkt 105—110°. Löslich in Alkali mit blutroter, bald verschwindender Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

4. ***4'-Oxy-fuchson***[1]) $C_{19}H_{14}O_2 = HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C<{CH:CH \atop CH:CH}>CO$. Vielleicht ist dem Benzaurin $C_{19}H_{16}O_3$ (Bd. VI, S. 1145) die Formel $HO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5):C<{CH:CH \atop CH:CH}>CO + H_2O$ zuzuschreiben.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4'-oxy-fuchson $C_{19}H_{10}O_2Br_4 = HO\cdot C_6H_2Br_2\cdot C(C_6H_5):C<{CH:CBr \atop CH:CBr}>CO$. *B.* Aus 3.5.3'.5'.α-Pentabrom-4.4'-dioxy-tritan-dibromid (Bd. VI, S. 1043) beim Kochen mit Aceton (ZINCKE, *A.* **363**, 271). — Braunrotes krystallinisches Pulver. Zersetzt sich über 270°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol, Äther, sehr wenig löslich in Eisessig und Benzol. — Addiert Wasser, Alkohol, Essigsäureanhydrid und Amine. Wird durch Jodwasserstoffsäure zu 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxytritan (Bd. VI, S. 1043) reduziert. Bei der Einw. von Eisessig-Bromwasserstoff entsteht 3.5.3'.5'.α-Pentabrom-4.4'-dioxy-tritan. — Natriumsalz. Dunkelgrüne, metallisch glänzende Nädelchen. Unlöslich in Wasser. Tiefblau löslich in Aceton.

5. ***4-Oxy-1-cinnamoyl-naphthalin, Styryl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton, 4-Cinnamoyl-naphthol-(1), 4-Benzalaceto-naphthol-(1)*** $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

Styryl-[4-äthoxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Zimtsäurechlorid, Äthyl-α-naphthyl-äther und $AlCl_3$ (STOCKHAUSEN, GATTERMANN, *B.* **25**, 3537). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85—86°.

[1]) Bezifferung des Fuchsons s. Bd. VII, S. 520.

6. ***1-Oxy-2-cinnamoyl-naphthalin, Styryl-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 2-Cinnamoyl-naphthol-(1), 2-Benzalaceto-naphthol-(1)*** $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* 10 g 2-Aceto-naphthol-(1) und 6 g Benzaldehyd, in 100 g warmem Alkohol gelöst, werden mit 20 g 50%iger Natronlauge versetzt (v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 706). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 125—126° (v. K.). In konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe löslich (v. K.). — Durch warme Alkalien wird Benzaldehyd abgespalten (v. K.). Gibt beim Kochen der alkoh. Lösung mit verd. Salzsäure die Verbindung der nebenstehenden Formel (WOKER, *B.* **39**, 1650).

O—CH · C_6H_5, CO—CH_2

Styryl-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, [2-Cinnamoyl-naphthyl-(1)]-acetat $C_{21}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbe Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 95—96° (v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 706).

Styryl-[4-brom-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-Brom-2-cinnamoyl-naphthol-(1), 4-Brom-2-benzalaceto-naphthol-(1) $C_{19}H_{13}O_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_{10}H_5Br \cdot OH$. *B.* Aus 4-Brom-2-aceto-naphthol-(1) und Benzaldehyd in wäßr.-alkoh. Natronlauge (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **31**, 1324). — Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 176—177°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

7. ***4-Oxy-2-cinnamoyl-naphthalin, Styryl-[4-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 3-Cinnamoyl-naphthol-(1), 3-Benzalaceto-naphthol-(1)*** $C_{19}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich beim Schütteln einer heißen Lösung von 1 g 3-Aceto-naphthol-(1) in überschüssiger verd. Natronlauge mit 0,57 g Benzaldehyd aus; man zerlegt es mit Kohlensäure (ERDMANN, HENKE, *A.* **275**, 292). — Gelbes, amorphes Pulver. — Spaltet leicht Benzaldehyd ab. — $NaC_{19}H_{13}O_2 + 5H_2O$. Dunkelrote Prismen. Wird aus der wäßr. Lösung durch NaCl ausgefällt.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{16}O_2$.

1. ***Phenyl-[4-oxy-benzhydryl]-keton, 4-Desyl-phenol, ms-[4-Oxy-phenyl]-desoxybenzoin*** $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Ein frisch geschmolzenes Gemenge aus 100 g Benzoin und 150 g Phenol wird allmählich in 1500 g konz. Schwefelsäure eingegossen; man läßt über Nacht stehen, gießt dann allmählich in das vierfache Vol. Wasser, saugt die gefällte Sulfonsäure $C_{20}H_{16}O_5S$ (Syst. No. 1576) gut ab und erhitzt sie 3—4 Stdn. lang mit konz. Salzsäure auf 200° (JAPP, WADSWORTH, *Soc.* **57**, 965). — *Darst.* Man erhitzt 20 g Benzoin, 9 g Phenol und 80 g 73%ige Schwefelsäure 20 Minuten auf 120—150° (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1037). — Täfelchen (aus Petroläther). Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6, das aber schon an der Luft entweicht (J., W.). Schmilzt, aus Petroläther krystallisiert, bei 133°; Kp_{45}: 309—314° (J., W.). Leicht löslich in Natronlauge und daraus durch CO_2 fällbar (J., W.). — Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Benzoesäure und p-Benzylphenol und beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 130° in Phenol und Dibenzyl (J., W.). Verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin (J., W.). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° 4-Desyl-phenylacetat; bei 200° entsteht das Diacetat des α'-Oxy-α-[4-oxy-phenyl]-stilbens (Bd. VI, S. 1050) (J., W.).

4-Desyl-anisol, ms-[4-Methoxy-phenyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Desyl-phenol durch Erwärmen mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung (JAPP, WADSWORTH, *Soc.* **57**, 969). — Flache Nadeln (aus Petroläther). F: 90—92°. Kp_{43}: 292—298°.

4-Desyl-phenylacetat, ms-[4-Acetoxy-phenyl]-desoxybenzoin $C_{22}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Desyl-phenol durch 3-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 150° (J., W., *Soc.* **57**, 968). — Schiefe Prismen (aus Alkohol). F: 106—107°. Kp_{40}: 325—330°.

2. ***Phenyl-[α-oxy-benzhydryl]-keton, α-Oxy-β-oxo-α.α.β-triphenyl-äthan, Diphenyl-benzoyl-carbinol, ms-Phenyl-benzoin*** $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Triphenylcarbinol und wenig Benzoesäure bei der Einw. von Natriumphenyl auf Benzil in Ligroin oder bei der Einw. von Brombenzol und Natrium auf Benzil in äther. Lösung (ACREE, *Am.* **29**, 597; vgl. auch *A.* **308**, 291). Aus Benzil und Phenylmagnesiumbromid (A., *B.* **37**, 2758). Durch 1/4-stdg. Kochen der Lösung von 6 g Diphenylbenzoyl-methan (Bd. VII, S. 522) in 25 g Eisessig mit 9 g konz. Salpetersäure (BILTZ, *B.* **32**, 655). Bei der Einw. von Wasser auf Diphenyl-benzoyl-chlormethan (GARDEUR, *C.* **1897** II, 661). Aus Diphenyl-benzoyl-brommethan durch Verdünnen einer heißen Eisessiglösung mit Wasser (DELACRE, *Bl.* [3] **13**, 860) oder durch Kochen mit wäßr. Aceton (WERNER, *B.* **39**, 1287). Durch Verseifung seines Benzoeesters (erhalten durch Erhitzen von Diphenylbenzoyl-brommethan mit Silberbenzoat auf 200°) mit alkoh. Kalilauge (G., *C.* **1897** II, 661).

— *Darst.* Aus 8 g Benzil und Phenylmagnesiumbromid (aus 7,5 g Brombenzol) in Äther zunächst in Kältemischung, dann in der Wärme (A., *B.* **37**, 2758; vgl. dazu auch W.). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 84—85° (B.), 87—88° (A., *B.* **37**, 2759; W.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und $CHCl_3$, schwer in Wasser und Ligroin (B.), leicht in heißem Ligroin (A., *Am.* **29**, 597). — Beim Erhitzen von ms-Phenyl-benzoin im Sauerstoffstrom auf 240° entstehen Benzoesäure, Benzophenon und Tetraphenyläthylen (A., *Am.* **29**, 598). ms-Phenyl-benzoin wird von Natriumamalgam und Alkohol zu $a.a.a'$-Triphenyl-äthylenglykol reduziert (G., *C.* **1897 II**, 662). Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und HCl entsteht Diphenyl-benzoyl-methan (BILTZ, *B.* **32**, 656; W.; vgl. dagegen A., *B.* **37**, 2759). Diphenyl-benzoyl-methan entsteht auch bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (G., *Bull. Acad. roy. Belgique* [3] **34**, 91). ms-Phenylbenzoin wird durch methylalkoholische Kalilauge in Benzhydrol und Benzoesäure gespalten (A., *Am.* **29**, 597; *B.* **37**, 2759). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid wenig Benzpinakon (A., *B.* **37**, 2760). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt blutrote Färbung ein (A., *Am.* **29**, 598).

Diphenyl-benzoyl-carbinol-methyläther, ms-Phenyl-benzoin-methyläther $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Diphenyl-benzoyl-brommethan mit siedendem absol. Methylalkohol (WERNER, *B.* **39**, 1286). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 94°.

Diphenyl-benzoyl-carbinol-äthyläther, ms-Phenyl-benzoin-äthyläther $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 12-stdg. Kochen von 2 g Diphenyl-benzoyl-methan mit 3,5 g salzsaurem Hydroxylamin und 30 g absol. Alkohol (BILTZ, *B.* **29**, 2080; *A.* **296**, 249). Aus Diphenyl-benzoyl-brommethan durch siedenden absol. Alkohol (WERNER, *B.* **39**, 1287). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (DEECKE, *A.* **296**, 249; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 313). F: 85° (W.). Leicht löslich in Äther, niedrig siedendem Ligroin, Chloroform, CS_2, Methylalkohol und Alkohol, fast unlöslich in hoch siedendem Ligroin (W.). — Wird durch Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff unter Rückbildung von Diphenyl-benzoyl-methan zersetzt (B.). Zerfällt beim Kochen mit sehr verd. alkoh. Natronlauge in Benzoesäure und Äthylbenzhydryl-äther (B.). Verbindet sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin (B.).

Diphenyl-benzoyl-carbinacetat, ms-Phenyl-benzoin-acetat $C_{22}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus ms-Phenyl-benzoin mit Acetylchlorid (DELACRE, *Bl.* [3] **13**, 860). — Krystalle. F: 145—146°.

Phenyl-[a-oxy-benzhydryl]-ketoxim, ms-Phenyl-benzoin-oxim $C_{20}H_{17}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. F: 153,5° (DELACRE, *Bl.* [3] **13**, 861).

Phenyl-[a-oxy-benzhydryl]-keton-hydrazon, ms-Phenyl-benzoin-hydrazon $C_{20}H_{18}ON_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH_2)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von ms-Phenylbenzoin mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf 100° (BILTZ, *B.* **32**, 656). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167—168°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in heißem Xylol.

N-[3-Nitro-benzal]-N'-[β-oxy-a.β.β-triphenyl-äthyliden]-hydrazin $C_{27}H_{21}O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot N:C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Durch 1½-stdg. Erhitzen von ms-Phenylbenzoin-hydrazon (s. o.) mit m-Nitro-benzaldehyd auf 130—140° (BILTZ, *B.* **32**, 656). — Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

3. ***2-[a-Oxy-benzyl]-benzophenon, Phenyl-[2-benzoyl-phenyl]-carbinol, 2-Benzoyl-benzhydrol*** $C_{20}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. Diese Formel ist vielleicht für die Syst. No. 2392 als Oxydiphenylbenzofurandihydrid $C_6H_4<\frac{C(OH)(C_6H_5)}{CH(C_6H_5)}>O$ behandelte Verbindung in Betracht zu ziehen.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{18}O_2$.

1. ***γ-Oxo-a.γ-diphenyl-a-[4-oxy-phenyl]-propan, β-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

γ-Oxo-a.γ-diphenyl-a-[4-methoxy-phenyl]-propan, β-Phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anisalacetophenon bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **38**, 550). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Äther, Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin.

2. ***[4-Oxy-phenyl]-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton, γ-Oxo-a.a-diphenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 4-Oxy-β.β-diphenyl-propiophenon*** $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[4-Methoxy-phenyl]-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton, γ-Oxo-α.α-diphenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, 4-Methoxy-β.β-diphenyl-propiophenon $C_{22}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-ω-benzal-acetophenon bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther (KOHLER, *Am.* **38**. 551). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 118°. — Geht bei der Einw. von Brom in Chloroform in [4-Methoxy-phenyl]-[α-brom-β.β-diphenyl-äthyl]-keton über.

[4-Methoxy-phenyl]-[α-brom-β.β-diphenyl-äthyl]-keton, β-Brom-γ-oxo-α.α-diphenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, α-Brom-4-methoxy-β.β-diphenyl-propiophenon $C_{22}H_{19}O_2Br = (C_6H_5)_2CH\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf [4-Methoxy-phenyl]-[β.β-diphenyl-äthyl]-keton in Chloroform (KOHLER, *Am.* **38**, 552). — Niederschlag (aus Chloroform + absol. Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Aceton, Alkohol. — Geht beim Kochen mit wäßr.-alkoh. Kalilauge in [4-Methoxy-phenyl]-[β.β-diphenyl-vinyl]-keton über.

3. ***Phenyl-[β-oxy-β.β-diphenyl-äthyl]-keton, α-Oxy-γ-oxo-α.α.γ-triphenyl-propan, Diphenyl-phenacyl-carbinol*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Durch Zerlegen der aus Malonsäurediäthylester und Phenylmagnesiumbromid entstehenden Verbindung mit angesäuertem Eiswasser (DILTHEY, LAST, *B.* **37**, 2640). — Durchsichtige Krystallwarzen (aus Ligroin). Schmilzt bei 126—127° unter Zerfall in Benzophenon und Acetophenon. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig, schwer in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot.

4. ***[4-Oxy-phenyl]-[α.β-diphenyl-äthyl]-keton, γ-Oxo-α.β-diphenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 4-Oxy-ms-benzyl-desoxybenzoin*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4-Methoxy-ms-benzyl-desoxybenzoin $C_{22}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methoxy-desoxybenzoin mit Natriumäthylat und Benzylchlorid (NEY, *B.* **21**, 2451). — F: 99—100°.

5. ***α-Oxo-α.β-diphenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, α-Phenyl-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon, ms-[4-Oxy-benzyl]-desoxybenzoin*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

γ-Chlor-α-oxo-α.β-diphenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, β-Chlor-α-phenyl-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon, ms-[α-Chlor-anisyl]-desoxybenzoin $C_{22}H_{19}O_2Cl = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von 15 g Desoxybenzoin und 12 g Anisaldehyd in 35 g Äther mit Chlorwasserstoff (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3971). — Farblose Nädelchen (aus Benzol). F: 144°. — Zerfällt beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig, sowie beim Destillieren unter vermindertem Druck oder Kochen mit konz. Kali in ms-Anisal-desoxybenzoin und HCl; in letzterem Fall entsteht als Nebenprodukt p-Methoxy-benzamaron $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH[CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]_2$.

6. ***Phenyl-[β-oxy-α.β-diphenyl-äthyl]-keton, γ-Oxy-α-oxo-α.β.γ-triphenyl-propan, ms-[α-Oxy-benzyl]-desoxybenzoin, Phenyl-desyl-carbinol*** $C_{21}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$.

γ-Äthylthio-α-oxo-α.β.γ-triphenyl-propan, ms-[α-Äthylthio-benzyl]-desoxybenzoin $C_{23}H_{22}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Benzaldesoxybenzoin und Äthylmercaptan durch Eisessig-Chlorwasserstoff bei 40—50° (POSNER, *B.* **37**, 505). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 172°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr wenig in Wasser.

γ-Äthylsulfon-α-oxo-α.β.γ-triphenyl-propan, ms-[α-Äthylsulfon-benzyl]-desoxybenzoin $C_{23}H_{22}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot SO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Oxydation von ms-[α-Äthylthio-benzyl]-desoxybenzoin mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **37**, 505). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

γ-Phenylthio-α-oxo-α.β.γ-triphenyl-propan, ms-[α-Phenylthio-benzyl]-desoxybenzoin $C_{27}H_{22}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2,5 g Benzaldesoxybenzoin und 1 g Thiophenol in Benzol unter Zusatz von wenig Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 464). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 204—205°.

γ-Benzylthio-α-oxo-α.β.γ-triphenyl-propan, ms-[α-Benzylthio-benzyl]-desoxybenzoin $C_{28}H_{24}OS = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzylmercaptan und Benzaldesoxybenzoin bei Gegenwart von Eisessig-Chlorwasserstoff (POSNER, *B.* **37**, 505). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 207°.

γ-Benzylsulfon-α-oxo-α.β.γ-triphenyl-propan, ms-[α-Benzylsulfon-benzyl]-desoxybenzoin $C_{28}H_{24}O_3S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot SO_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Oxydation von ms-[α-Benzylthio-benzyl]-desoxybenzoin mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **37**, 506). —

Nadeln (aus Eisessig). F: 252—254°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

7. ***4'-Oxy-3.3'-dimethyl-fuchson*** (Bezifferung des Fuchsons s. Bd. VII, S. 520) $C_{21}H_{18}O_2$ = $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5):C<\begin{smallmatrix}CH:C(CH_3)\\CH{=\!=}CH\end{smallmatrix}>CO$. Vielleicht ist dem o-Kresol-benzein $C_{21}H_{20}O_3$ (Bd. VI, S. 1147) die Formel $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot C(C_6H_5):C<\begin{smallmatrix}CH:C(CH_3)\\CH{=\!=}CH\end{smallmatrix}>CO + H_2O$ zuzuschreiben.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{20}O_2$.

1. ***β-Oxo-α.γ-diphenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{22}H_{20}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$.

δ-Chlor-β-oxo-α.γ-diphenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-butan $C_{22}H_{19}O_2Cl$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Dibenzylketon und p-Oxy-benzaldehyd durch Eisessig-Chlorwasserstoff (SCHIMETSCHEK, *M.* **27**, 5). — Plättchen (aus Äther). Schwer löslich in kaltem Äther, Methylalkohol, Alkohol, Benzol und Toluol. — Zersetzt sich bei 100° unter Bildung von [4-Oxy-benzal]-dibenzylketon. Spaltet auch im Vakuum bei 145—150° oder beim Kochen mit Methylalkohol oder Alkohol HCl unter Bildung von [4-Oxy-benzal]-dibenzylketon ab.

Methyläther $C_{23}H_{21}O_2Cl$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CHCl\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibenzylketon und Anisaldehyd durch Chlorwasserstoff (HERTZKA, *M.* **26**, 228). — Plättchen (aus heißem Äther + Alkohol). F: 120—121°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, CS_2, in heißem Äther, Eisessig und Ligroin. — Zersetzt sich beim Erwärmen auf 140—160° unter 12 mm Druck in HCl und [4-Methoxy-benzal]-dibenzylketon. Gibt beim Kochen mit Alkohol δ-Äthoxy-β-oxo-α.γ-diphenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-butan.

2. ***Benzyl-[β-oxy-α.β-diphenyl-äthyl]-keton, α-Oxy-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan*** $C_{22}H_{20}O_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von α.ε-Dioxy-γ-oxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-pentan auf 150° oder beim Kochen der Lösung dieses Ketons in Benzol (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **20**, 752). Aus Dibenzylketon und Benzaldehyd bei Einw. von konz. Kalilauge (G., K.). — F: 97°.

α-Acetoxy-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan $C_{24}H_{22}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Oxy-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GOLDSCHMIEDT, SPITZAUER, *M.* **24**, 723). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 109—111°.

Benzyl-[β-oxy-α.β-diphenyl-äthyl]-ketoxim $C_{22}H_{21}O_2N$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Aus α-Oxy-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan durch Kochen der alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **20**, 753). — Nadeln oder Prismen. F: 140°.

3. ***β-Oxy-γ-oxo-β-methyl-α.α.γ-triphenyl-propan, β-Oxy-α.α-diphenyl-β-benzoyl-propan, α-Oxy-β.β-diphenyl-isobutyrophenon*** $C_{22}H_{20}O_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Aus der Verbindung $(C_6H_5)_2CH\cdot C(CH_3)$—$C(OH)\cdot C_6H_5$ mit O——O (Syst. No. 2703) bei vorsichtigem Zusatz zu kalter verd. Kalilauge (KOHLER, *Am.* **36**, 536). Bei vorsichtigem Hinzufügen von verd. Kalilauge zu einer gekühlten Lösung von α-Brom-β.β-diphenyl-isobutyrophenon (Bd. VII, S. 527) (K.). — Platten (aus Aceton + Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Aceton, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther. — Gibt beim Erhitzen α.α.β.β-Tetraphenyl-äthan, Benzoesäure und flüssige Kohlenwasserstoffe. Liefert bei der Einw. von KOH, Essigsäureanhydrid, Hydroxylamin oder Eisessig Diphenylmethan.

4. ***[4-Isopropyl-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 2-[4-Isopropyl-cinnamoyl]-naphthol-(1), 2-Cuminalaceto-naphthol-(1)*** $C_{22}H_{20}O_2$ = $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus Cuminaldehyd und 2-Aceto-naphthol-(1) in alkoh.-alkal. Lösung (v. KOSTANECKI, *B.* **40**, 3676). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 98°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. Durch Kochen der alkoh. Lösung mit Salzsäure erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel.

(Formel: Naphthalinring mit CO—CH_2 und O—$CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$)

[4-Isopropyl-styryl]-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton, [2-(4-Isopropyl-cinnamoyl)-naphthyl-(1)]-acetat $C_{24}H_{22}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Cuminalaceto-naphthol-(1) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (v. KOSTANECKI, *B.* **40**, 3676). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 88° bis 89°.

6. 4-Desyl-thymol (Bezifferung des Thymols s. Bd. VI, S. 532) $C_{24}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot OH$. *B.* 20 g Benzoin und 40 g Thymol werden zusammengeschmolzen und mit 80 g 73%iger Schwefelsäure 20 Minuten auf 150° bis 170° erhitzt; daneben entsteht 4-Methyl-7-isopropyl-2.3-diphenyl-cumaron (O = 1) (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1037). — Blätter (aus Alkohol-Petroläther). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther.

Acetat $C_{26}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Desyl-thymol (s. o.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (J., M., *Soc.* **75**, 1038). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°.

7. 1-Methyl-3-phenyl-4-[1-oxy-3-methyl-5-phenyl-cyclohexen-(2)-yl-(1)]-cyclohexen-(6)-on-(5)(?) $C_{26}H_{28}O_2 = H_2C{<}{C(CH_3) = CH \atop CH(C_6H_5) \cdot CH_2}{>}C(OH) \cdot HC{<}{CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \atop CO — CH}{>}C \cdot CH_3$ (?) [dimeres 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5)] s. Bd. VII, S. 392.

8. 1-Methyl-3-p-cumyl-4-[1-oxy-3-methyl-5-p-cumyl-cyclohexen-(2)-yl-(1)]-cyclohexen-(6)-on-(5)(?) $C_{32}H_{40}O_2 = H_2C{<}{C(CH_3) = CH \atop CH[C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2}{>}C(OH) \cdot HC{<}{CH[C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \atop CO — CH}{>}C \cdot CH_3$ (?) [dimeres 1-Methyl-3-p-cumyl-cyclohexen-(6)-on-(5)] s. Bd. VII, S. 396, Zeile 11 v. u.

n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_2$.

1. ***9-Oxy-10-oxo-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Oxy-ms-phenyl-anthron, ms-Phenyl-oxanthranol*** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4{<}{C(C_6H_5)(OH) \atop CO}{>}C_6H_4$. *B.* Durch kurzes Kochen von ms-Phenyl-anthron (Bd. VII, S. 529) oder 9-Phenyl-anthracen (Bd. V, S. 725) mit Eisessig und $K_2Cr_2O_7$ (BAEYER, *A.* **202**, 58). Aus 2 Mol.-Gew. Anthrachinon und 1 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid in Äther (HALLER, GUYOT, *C. r.* **138**, 1251; *Bl.* [3] **31**, 797). — Täfelchen (aus Eisessig). F: 207° (unkorr.) (H., G.), 208° (B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (B.). Unlöslich in Alkalien (B.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv purpurroter Farbe (B.). Liefert bei langer Einw. von Chromsäure in Eisessig etwas Anthrachinon (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **38**, 1803 Anm.). Wird durch Zinkstaub in Eisessig zu ms-Phenyl-anthron reduziert (B.). Beim Erhitzen von m-Phenyl-oxanthranol mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Phosphor auf 150—170° entsteht 9-Phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 722) (B.). Beim Einleiten von Jodwasserstoff in die Benzollösung von ms-Phenyl-oxanthranol scheidet sich die Verbindung von ms-Phenyl-anthron mit Jod und Jodwasserstoff $2C_{20}H_{14}O + 2HI + 3I$ (Bd. VII, S. 529) aus (LIE., GLAWE, LIN., *B.* **37**, 3341). ms-Phenyl-oxanthranol liefert mit Benzol + konz. Schwefelsäure ms-Diphenyl-anthron (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 878). Kondensiert sich in Eisessiglösung mit Phenol + konz. Schwefelsäure zu ms-Phenyl-ms-[x-oxy-phenyl]-anthron (S. 223) (LIE., LIN., *B.* **38**, 1802, 3802). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid entsteht 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1061) (H., G., *C. r.* **138**, 1251; *Bl.* [3] **31**, 798).

ms-Methoxy-ms-phenyl-anthron, ms-Phenyl-oxanthranol-methyläther $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_4{<}{C(C_6H_5)(O \cdot CH_3) \atop CO}{>}C_6H_4$. *B.* Aus 9-Chlor-10-oxo-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und Methylalkohol (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] **17**, 877). — Liefert bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid den Monomethyläther des 9.10-Dioxy-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrids-(9.10) (Bd. VI, S. 1062) (H., G., *C. r.* **138**, 1251; *Bl.* [3] **31**, 799).

ms-Äthoxy-ms-phenyl-anthron, ms-Phenyl-oxanthranol-äthyläther $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 9-Chlor-10-oxo-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) mit Alkohol (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **38**, 1802). — Tafeln. F: 156° bis 158°. In konz. Schwefelsäure purpurrot löslich unter Verwandlung in ms-Phenyl-oxanthranol.

ms-Acetoxy-ms-phenyl-anthron, ms-Phenyl-oxanthranol-acetat $C_{22}H_{16}O_3 = C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)(O \cdot CO \cdot CH_3)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Erhitzen von ms-Phenyl-oxanthranol mit Acetanhydrid auf 180° (BAEYER, *A.* **202**, 60). — Krystalle. F: 194—196°.

3-Chlor-9-oxy-10-oxo-9-[4-chlor-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Chlor-10-oxy-10-[4-chlor-phenyl]-anthron-(9) $C_{20}H_{12}O_2Cl_2 = C_6H_4<\frac{C(C_6H_4Cl)(OH)}{CO}>C_6H_3Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 3.9-Dioxy-10-oxo-9-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) (Syst. No. 811) mit 5 Tln. PCl_5 auf 120—125° (BAEYER, *A.* **202**, 109). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, CS_2 und in warmem Alkohol. — Wird durch Kochen mit Kali nicht verändert. Essigsäureanhydrid wirkt bei 180—200° nicht ein. — Löst sich unzersetzt in warmer konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

2. ***10-Oxo-9-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-[4-Oxy-phenyl]-anthron*** bezw. ***10-Oxy-9-[4-oxy-phenyl]-anthracen, ms-[4-Oxy-phenyl]-anthranol*** $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4<\frac{CH(C_6H_4 \cdot OH)}{CO}>C_6H_4$ bezw. $C_6H_4\left\{\begin{matrix}C(C_6H_4 \cdot OH)\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$. *B.* Durch Zusammenreiben von 1 Tl. 4'-Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1093) mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser (v. PECHMANN, *B.* **13**, 1617). — Gelbe, amorphe Masse. Löst sich in Äther; die Lösung besitzt eine grüne Fluorescenz. — Oxydiert sich schon an der Luft zu ms-[4-Oxy-phenyl]-oxanthranol (Syst. No. 784).

3. ***9-Oxo-4-[α-oxy-benzyl]-fluoren, 4-[α-Oxy-benzyl]-fluorenon*** $C_{20}H_{14}O_2$ oder ***9-Oxy-4-benzoyl-fluoren, Benzoylfluorenol*** $C_{20}H_{14}O_2$, s. nebenst. Formeln. *B.* In geringer Menge neben 9-Oxy-4-[α-oxy-benzyl]-fluoren aus 4-Benzoyl-fluorenon durch Natriumamalgam in wäßr.-alkoh. Lösung (GÖTZ, *M.* **23**, 40). — *Darst.* Aus 9-Oxy-4-[α-oxy-benzyl]-fluoren durch $KMnO_4$ in kaltem Eisessig (G.). — Gelbe Schüppchen (aus verd. Alkohol). F: 129°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rotgrünfluorescierende Lösung.

[Formeln: CO / $C_6H_5 \cdot CH(OH)$ oder CH(OH) / $C_6H_5 \cdot CO$]

Acetat $C_{22}H_{16}O_3 = O:C_{20}H_{13} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Schwachgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121° (G., *M.* **23**, 42).

4. ***9-Oxy-9-benzoyl-fluoren, Phenyl-[9-oxy-fluorenyl-(9)]-keton, ms-Benzoyl-fluorenol, Diphenylen-benzoyl-carbinol*** $C_{20}H_{14}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}>C(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

9-Methoxy-9-benzoyl-fluoren, Phenyl-[9-methoxy-fluorenyl-(9)]-keton, ms-Benzoyl-fluorenol-methyläther, Diphenylen-benzoyl-carbinol-methyläther $C_{21}H_{16}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\\ |\\ C_6H_4\end{matrix}>C(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Brom-9-benzoyl-fluoren und siedendem absol. Methylalkohol (WERNER, *B.* **39**, 1288). — Krystalle (aus Ligroin).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{16}O_2$.

1. ***[4-Oxy-phenyl]-[β.β-diphenyl-vinyl]-keton, γ-Oxo-α.α-diphenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-α-propylen, α.α-Diphenyl-β-[4-oxy-benzoyl]-äthylen*** $C_{21}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

[4-Methoxy-phenyl]-[β.β-diphenyl-vinyl]-keton, γ-Oxo-α.α-diphenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen, α.α-Diphenyl-β-anisoyl-äthylen $C_{22}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Methoxy-phenyl]-[α-brom-β.β-diphenyl-äthyl]-keton in absol.-alkoh. Suspension beim Kochen mit konz. wäßr. Kalilauge (KOHLER, *Am.* **38**, 552). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol), dunkelgelbe Tafeln (aus Ligroin). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin.

[4-Methoxy-phenyl]-[α-brom-β.β-diphenyl-vinyl]-keton, β-Brom-γ-oxo-α.α-diphenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen, β-Brom-α.α-diphenyl-β-anisoyl-äthylen $C_{22}H_{17}O_2Br = (C_6H_5)_2C:CBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Zusatz von Brom zu einer heißen Lösung von α.α-Diphenyl-β-anisoyl-äthylen in Chloroform (KOHLER, *Am.* **38**, 553). — Nadeln (aus Chloroform). F: 157°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Äther. — Wird durch $KMnO_4$ in Aceton langsam zu Benzophenon und Anissäure oxydiert.

• 2. ***γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-[2-oxy-phenyl]-α-propylen, ms-[2-Oxy-benzal]-desoxybenzoin, ms-Salicylal-desoxybenzoin*** $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Diese Formel ist vielleicht für die Syst. No. 2393 als 2.3-Diphenyl-benzopyranol (s. nebenstehende Formel) behandelte Verbindung in Betracht zu ziehen.

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH = C\cdot C_6H_5}{\diagdown O - C(C_6H_5)\cdot OH}$$

3. ***γ-Oxo-β.γ-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-propylen, ms-[4-Oxy-benzal]-desoxybenzoin*** $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Niedrigschmelzendes ms-[4-Methoxy-benzal]-desoxybenzoin, niedrigschmelzendes ms-Anisal-desoxybenzoin $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* s. u. bei dem hochschmelzenden Stereoisomeren. — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°; löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Äther, Ligroin (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3972). — Addiert HCl unter Rückbildung von ms-[α-Chlor-anisyl]-desoxybenzoin.

Hochschmelzendes ms-[4-Methoxy-benzal]-desoxybenzoin, hochschmelzendes ms-Anisal-desoxybenzoin $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben dem niedrigschmelzenden Stereoisomeren (s. o.) aus ms-[α-Chlor-anisyl]-desoxybenzoin durch längeres Kochen mit Alkohol oder Eisessig, Erhitzen mit konz. Kali oder Destillieren unter 18 mm Druck (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3971). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. — Regeneriert mit Chlorwasserstoff ms-[α-Chlor-anisyl]-desoxybenzoin.

Oxim des hochschmelzenden ms-Anisal-desoxybenzoins $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(C_6H_5):CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 160° (K., T., *B.* **35**, 3971). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°.

4. ***9-Oxy-10-oxo-9-benzyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Oxy-ms-benzyl-anthron, ms-Benzyl-oxanthranol*** $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(CH_2\cdot C_6H_5)(OH) \diagdown}{\diagdown CO \diagup}C_6H_4$. *B.* Bei längerem Kochen von 5 Tln. Anthrachinon mit 5 Tln. Zinkstaub, 7,5 Tln. KOH, 100 Tln. H_2O und 5 Tln. Benzylbromid (LEVI, *B.* **18**, 2152; vgl. auch BACH, *B.* **23**, 1567). Durch 30-stdg. Erhitzen von 72 g Anthrachinon, 12,5 g Magnesium, 64 g Benzylchlorid und 3 Liter Äther am Rückflußkühler, neben unverändertem Anthrachinon, Dibenzyl und wenig 9.10-Dioxy-9.10-dibenzyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (HALLER, PADOVA, *C. r.* **141**, 859; P., *A. ch.* [8] **19**, 360). — Weiße Blättchen (aus Alkohol und Toluol). F: 144° (H., P.; P.), 146° (L.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig (L.), Äther und Chloroform, schwer in Petroläther (H., P.; P.). Unlöslich in wäßr. Alkalien (H., P.; P.). — Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhält man 9-Benzyl-anthracen (B., *B.* **23**, 1570) und weiter 9-Benzyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (B., *B.* **23**, 2530). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak sowie beim Kochen der alkoh. Lösung mit der berechneten Menge Natriumamalgam entsteht 10-Oxy-9-benzyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 726) (B., *B.* **23**, 2528). PCl_5 erzeugt ms-Chlor-ms-benzyl-anthron (Bd. VII, S. 533) (B., *B.* **23**, 2527). Spaltet beim Einleiten von HCl in die Eisessiglösung bei 100° Wasser ab unter Bildung von ms-Benzal-anthron (Bd. VII, S. 538) (H., P.; P.); dieselbe Verbindung entsteht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf ca. 70° (L.), sowie beim Behandeln mit Acetylchlorid (P.). — Löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (H., P.; P.).

ms-Acetoxy-ms-benzyl-anthron, ms-Benzyl-oxanthranol-acetat $C_{23}H_{18}O_3 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(CH_2\cdot C_6H_5)(O\cdot CO\cdot CH_3) \diagdown}{\diagdown CO \diagup}C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von ms-Benzyl-oxanthranol mit Natriumacetat und Acetanhydrid (BACH, *B.* **23**, 1568). — Nadeln (aus Benzol). F: 281°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

5. ***9-Oxy-10-oxo-2-methyl-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Oxy-3-methyl-10-phenyl-anthron-(9), Methylphenyloxanthranol*** $C_{21}H_{16}O_2 = C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(C_6H_5)(OH) \diagdown}{\diagdown CO \diagup}C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von 10-Oxo-2-methyl-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VII, S. 533) mit $K_2Cr_2O_7$ (HEMILIAN, *B.* **16**, 2366). Durch Zusatz einer stark verd. äther. Phenylmagnesiumbromidlösung zu einer siedenden Suspension von überschüssigem 2-Methyl-anthrachinon in Benzol-Äther (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1107). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 195° (H.), 198° (G., ST.).

Leicht löslich in kochendem Alkohol, Äther und Eisessig; unlöslich in kochenden Alkalien (H.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, die beim Erwärmen dunkelviolett wird (H.). — Sehr beständig gegen Oxydationsmittel (H.). Wird durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in 10-Oxo-2-methyl-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) zurückverwandelt (H.). Geht bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid in 9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) über (G., St.).

6. ***10-Oxy-9-oxo-2-methyl-10-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Oxy-2-methyl-10-phenyl-anthron-(9), Methylphenyloxanthranol*** $C_{21}H_{16}O_2$ = $C_6H_4\!<\!\frac{C(C_6H_5)(OH)}{CO}\!>\!C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 9-Oxo-2-methyl-10-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VII, S. 533) mit $K_2Cr_2O_7$ und Eisessig (Hemilian, *B.* **19**, 3065). — Prismen (aus Eisessig). F: 213° (H.), 216° (Guyot, *Bl.* [3] **17**, 980). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther, Benzol, Toluol und Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe (G.). — Gibt mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol 9.10-Dioxy-2-methyl-9.10-diphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (G., Staehling, *Bl.* [3] **33**, 1109).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{18}O_2$.

1. ***γ-Oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-oxy-phenyl]-α-butylen, [4-Oxy-benzal]-dibenzylketon*** $C_{22}H_{18}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man erhitzt δ-Chlor-β-oxo-α.γ-diphenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-butan im Vakuum auf 145—150° oder kocht es mit Alkohol oder Methylalkohol (Schimetschek, *M.* **27**, 7). — Nadeln (aus Äther). F: 139°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Benzol, Toluol und Ligroin.

γ-Oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-butylen, Anisal-dibenzylketon $C_{23}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot C(C_6H_5){:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus δ-Chlor-β-oxo-α.γ-diphenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-butan beim Erhitzen auf 140—160° unter 12 mm Druck (Hertzka, *M.* **26**, 231). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform und CS_2, in heißem Alkohol, Eisessig und Ligroin.

2. ***10-Oxy-9-oxo-2-methyl-10-p-tolyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 10-Oxy-2-methyl-10-p-tolyl-anthron-(9), Methyl-p-tolyl-oxanthranol*** $C_{22}H_{18}O_2$ = $C_6H_4\!<\!\frac{C(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)}{CO}\!>\!C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 2-Methyl-10-p-tolyl-anthron-(9) (Bd. VII, S. 534), in Eisessig gelöst, mit $K_2Cr_2O_7$ oder CrO_3 (Guyot, *Bl.* [3] **17**, 975; Limpricht, *A.* **299**, 291). — Weiße Nadeln (aus siedendem Toluol). F: 206° (G.), 207° (L.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Essigester, leicht in Benzol und Chloroform (L.).

10-Acetoxy-2-methyl-10-p-tolyl-anthron-(9), Methyl-p-tolyl-oxanthranol-acetat $C_{24}H_{20}O_3 = C_6H_4\!<\!\frac{C(C_6H_4\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)}{CO}\!>\!C_6H_3\cdot CH_3$. Vgl. hierzu Limpricht, *A.* **299**, 291.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{22}O_2$.

1. ***ε-Oxo-α-phenyl-ε-[4-oxy-phenyl]-γ-benzyl-α-amylen, α-Phenyl-γ-benzyl-δ-[4-oxy-benzoyl]-α-butylen, 4-Oxy-γ-phenyl-β-styryl-butyrophenon*** $C_{24}H_{22}O_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

ε-Oxo-α-phenyl-ε-[4-methoxy-phenyl]-γ-benzyl-α-amylen, α-Phenyl-γ-benzyl-δ-anisoyl-α-butylen, 4-Methoxy-γ-phenyl-β-styryl-butyrophenon $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf 4-Methoxy-ω-cinnamal-acetophenon in Äther (Bauer, Breit, *B.* **39**, 1920). — Nadeln (aus Alkohol). F: 82,5°. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Krystalle werden mit H_2SO_4 gelblichgrün. — Lagert sich beim Erwärmen mit Eisessig + H_2SO_4 in 1-Phenyl-3-benzyl-2-anisoyl-cyclobutan (?) (s. u.) um.

2. ***1-Phenyl-3-benzyl-2-[4-oxy-benzoyl]-cyclobutan*** $C_{24}H_{22}O_2$ =

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC{-}CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH \\ \quad\quad\quad\; H_2C{-}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$$

1-Phenyl-3-benzyl-2-[4-methoxy-benzoyl]-cyclobutan (?), 1-Phenyl-3-benzyl-2-anisoyl-cyclobutan (?) $C_{25}H_{24}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH_2\cdot HC{-}CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad\; H_2C{-}CH\cdot C_6H_5 \end{array}$ (?). *B.* Durch Erwärmen von 4-Methoxy-γ-phenyl-β-styryl-butyrophenon mit einem Gemisch gleicher Teile Eisessig und konz. Schwefelsäure (Bauer, Breit, *B.* **39**, 1920). — Nadeln. F: 125°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

5. 10-Oxo-9-isoamyl-9-[x-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Isoamyl-ms-[x-oxy-phenyl]-anthron $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(C_5H_{11})(C_6H_4\cdot OH)}_{CO}\rangle C_6H_4$.
B. Man läßt 1 Mol.-Gew. 9-Chlor-10-oxo-9-isoamyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VII, S. 496) mit 1 Mol.-Gew. Phenol in Eisessiglösung stehen (JÜNGERMANN, *B.* **38**, 2869). — Farblose Prismen (aus Benzol). F: 228°. Löslich in Alkohol, Benzol, unlöslich in Ligroin.

ms-Isoamyl-ms-[x-acetoxy-phenyl]-anthron $C_{27}H_{26}O_3 = C_6H_4\langle{}^{C(C_5H_{11})(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)}_{CO}\rangle C_6H_4$. *B.* Aus ms-Isoamyl-ms-[x-oxy-phenyl]-anthron mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (J., *B.* **38**, 2870). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—150°. Löslich in Benzol, Ligroin.

o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{14}O_2$.

1. ***10-Oxo-9-[4-oxy-benzal]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-[4-Oxy-benzal]-anthron*** $C_{21}H_{14}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)}_{CO}\rangle C_6H_4$.

ms-[4-Methoxy-benzal]-anthron, ms-Anisal-anthron $C_{22}H_{16}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C(:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}_{CO}\rangle C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Anisaldehyd auf Anthranol in Pyridinlösung in Gegenwart von Piperidin (HALLER, PADOVA, *C. r.* **141**, 860; P., *A. ch.* [8] **19**, 382). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 140,5—141,5°. Löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol. Die Lösungen zeigen schwach grüne Fluorescenz. Gibt mit kalter konz. Schwefelsäure eine gelbe, grün fluorescierende Lösung.

2. ***10-Oxo-9-[α-oxy-benzal]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-[α-Oxy-benzal]-anthron*** $C_{21}H_{14}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C[:C(OH)\cdot C_6H_5]}_{CO}\rangle C_6H_4$.

ms-[α-Äthoxy-benzal]-anthron $C_{23}H_{18}O_2 = C_6H_4\langle{}^{C[:C(O\cdot C_2H_5)\cdot C_6H_5]}_{CO}\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von ms-[α-Brom-benzal]-anthron (Bd. VII, S. 539), gelöst in Alkohol, mit Natriumäthylat (BACH, *B.* **23**, 2529). — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 171—173°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{18}O_2$.

1. ***1-Phenyl-2.3-diphenylen-cyclopentanol-(2)-on-(5)*** $C_{23}H_{18}O_2 =$
$C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH(C_6H_5)$
$C_6H_4\cdot CH$ —— CH_2 $\rangle CO$.

3.4-Dibrom-1-phenyl-2.3-diphenylen-cyclopentanol-(2)-on-(5), „Isophenanthroxylenphenylacetondibromid" $C_{23}H_{16}O_2Br_2 =$ $C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH(C_6H_5)$ / $C_6H_4\cdot CBr$ —— $CHBr$ $\rangle CO$. *B.* Aus „Isophenanthroxylenphenylaceton" (S. 221) und Brom in Chloroform (LANG, *M.* **26**, 211). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: 192°.

2. ***1-Phenyl-2.3-diphenylen-cyclopentanol-(3)-on-(5)*** $C_{23}H_{18}O_2 =$
$C_6H_4\cdot CH\cdot CH(C_6H_5)$
$C_6H_4\cdot C(OH)$ —— CH_2 $\rangle CO$.

1.2-Dibrom-1-phenyl-2.3-diphenylen-cyclopentanol-(3)-on-(5), „Phenanthroxylenphenylacetondibromid" $C_{23}H_{16}O_2Br_2 =$ $C_6H_4\cdot CBr\cdot CBr(C_6H_5)$ / $C_6H_4\cdot C(OH)$ —— CH_2 $\rangle CO$. *B.* Aus „Phenanthroxylenphenylaceton" (S. 220) und Brom in Chloroform (LANG, *M.* **26**, 206). — Täfelchen (aus Benzol + Alkohol). Färbt sich bei 150° dunkel, schmilzt bei 175°. — Spaltet beim Kochen mit Alkohol Brom ab.

3. 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) $C_{24}H_{20}O_2$ = $HC\langle{}^{C(C_6H_5)\cdot C(OH)(C_6H_5)}_{CO\text{———————}CH_2}\rangle CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man kondensiert Benzoin mit Aceton (oder Benzalaceton oder Mesityloxyd) in verd.-alkoh. Lösung bei 110° in Gegenwart von KCN (SMITH, *B.* **26**, 66; vgl. JAPP, RASCHEN, *Soc.* **57**, 783) oder besser in Gegenwart von Natriumäthylat (GARNER, *Am.* **31**, 143). — Nadeln (aus Eisessig). F: 248° (S.). Unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, löslich in heißem Alkohol und Benzol (S.). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des 3.4.5-Triphenyl-phenols $C_{24}H_{18}O$ (S.).

Oxim $C_{24}H_{21}O_2N = HO\cdot C_{24}H_{19}:N\cdot OH$. — Verbindung mit Alkohol $C_{24}H_{21}O_2N + C_2H_6O$. *B.* Aus 1.2.3-Triphenyl-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) durch Kochen mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (SMITH, *B.* **26**, 67; PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **33**, 855). — Nadeln (aus Alkohol). F: 233—234° (S.). Sehr wenig löslich in Ligroin, löslich in heißem Alkohol, Äther und Eisessig (S.). — Verbindung mit Glycerin $C_{24}H_{21}O_2N + 1^1/_2 C_3H_8O_3$ (P.-KR.). — Verbindung mit Aceton $C_{24}H_{21}O_2N + 3C_3H_6O$ (P.-KR.). — Verbindung mit Essigsäure $C_{24}H_{21}O_2N + 3C_2H_4O_2$ (P.-KR.).

4. 1.2-Diphenyl-3-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(6)-ol-(2)-on-(5), 1.2-Diphenyl-3-p-cumyl-cyclohexen-(6)-ol-(2)-on-(5) $C_{27}H_{26}O_2$ = $HC\langle{}^{CO\text{———————}CH_2}_{C(C_6H_5)\cdot C(OH)(C_6H_5)}\rangle CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf die alkoh. Lösung von Benzoin und Cuminalaceton (oder den entsprechenden Mengen Cuminaldehyd und Aceton) (GARNER, *Am.* **31**, 144). — Nadeln. F: 231°. Unlöslich in Ligroin, Äther, heißem Alkohol; leicht löslich in heißem Benzol, Eisessig, Chloroform. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des 3.4-Diphenyl-5-p-cumyl-phenols (Bd. VI, S. 733).

Oxim $C_{27}H_{27}O_2N = HO\cdot C_{27}H_{25}:N\cdot OH$. *B.* Aus 1.2-Diphenyl-3-p-cumyl-cyclohexen-(6)-ol-(2)-on-(5) durch Kochen mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und $1^1/_2$ Mol. Gew. Natriumcarbonat in Alkohol (G., *Am.* **31**, 145). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 221° bis 223°. Leicht löslich in heißem Alkohol, kaltem Äther, Eisessig, heißem Benzol, schwer in heißem Ligroin.

5. 1-Phenyl-2.3-bis-[4-isopropyl-phenyl]-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5), 1-Phenyl-2.3-di-p-cumyl-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) $C_{30}H_{32}O_2$ = $HC\langle{}^{C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C(OH)[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]}_{CO\text{—————————————}CH_2}\rangle CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Cuminoin und Benzalaceton (oder Benzaldehyd + Aceton) in Alkohol durch Natriumäthylat (GARNER, *Am.* **31**, 150). — Nadeln (aus Eisessig). F: 214°. Löslich in kaltem Essigester, Chloroform, heißem Benzol und höher siedendem Ligroin, unlöslich in kaltem Alkohol, niedrig siedendem Ligroin und Äther. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Acetat des 3-Phenyl-4.5-di-p-cumyl-phenols (Bd. VI, S. 733).

Oxim $C_{30}H_{33}O_2N = HO\cdot C_{30}H_{31}:N\cdot OH$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-di-p-cumyl-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) durch Kochen mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (G., *Am.* **31**, 150). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 208°. Leicht löslich in kaltem Eisessig, Benzol, Essigester, unlöslich in Ligroin.

p) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{16}O_2$.

1. ***1-Phenyl-2.3-diphenylen-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), „Phenanthroxylenphenylaceton“*** $C_{23}H_{16}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C:C(C_6H_5) \\ | \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH_2 \end{matrix}\rangle CO$. *B.* Aus Phenanthrenchinon und Phenylaceton in Gegenwart von wäßr. Kalilauge auf dem Wasserbade (LANG, *M.* **26**, 202). — Schwach grünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 188° (geringe Zers.). Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser; unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Geht beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in „Isophenanthroxylenphenylaceton“ (S. 221) über. Wird durch Zink und Salzsäure zu 1-Phenyl-

2.3-diphenylen-cyclopentanon-(5) reduziert. Addiert 2 Atome Brom unter Bildung von 1.2-Dibrom-1-phenyl-2.3-diphenylen-cyclopentanol-(3)-on-(5). Kondensiert sich mit Benzaldehyd zu 1-Phenyl-2.3-diphenylen-4-benzal-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5).

2. ***1-Phenyl-2.3-diphenylen-cyclopenten-(3)-ol-(2)-on-(5), „Isophenanthroxylenphenylaceton"*** $C_{23}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH(C_6H_5) \\ C_6H_4\cdot C{=\!=\!=}CH \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Beim Kochen von „Phenanthroxylenphenylaceton" (S. 220) mit verd. Schwefelsäure (1 : 2) (LANG, *M.* **26**, 209). — Prismatische Säulen (aus Benzol). F: 202° (geringe Zers.). Leicht löslich in heißem Benzol, CS_2 und Pyridin, schwer in Wasser, kaltem Alkohol und Chloroform. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure 1-Phenyl-2.3-diphenylen-cyclopentanon-(5). Addiert 2 Atome Brom unter Bildung von 3.4-Dibrom-1-phenyl-2.3-diphenylen-cyclopentanol-(2)-on-(5).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_2$.

1. ***1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(2)-on-(4)*** $C_{24}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=\!=}CH \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix}\!\!>CO$.

a) ***Höherschmelzende Form, Benzalanhydroacetonbenzil*** $C_{24}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=\!=}CH \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Entsteht neben Iso-benzalanhydroacetonbenzil (GRAY, *Soc.* **95**, 2143), wenn man ein Gemisch von 5 g Anhydroacetonbenzil und 2,5 g Benzaldehyd oder von 5 g Acetonbenzil (Syst. No. 780) und 2 g Benzaldehyd mit 60 ccm absol. Alkohol, welcher 0,25 g KOH enthält, 14 Tage stehen läßt (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1023, 1026). Durch Umlagerung aus α-Benzal-α'-desyliden-aceton (Bd. VII, S. 838) bei längerer Einw. alkoh. Salzsäure, bei Behandlung mit heißem alkoh. Ammoniak oder beim Erhitzen auf 300° (J., F., *Soc.* **75**, 1026). — Gelbe, sechsseitige Blätter. F: 230° (J., F.), 232° (G., *Soc.* **95**, 2143). Schwer löslich in siedendem Alkohol (J., F.). — Gibt mit Jodwasserstoffsäure 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(1 oder 5)-on-(4) (Bd. VII, S. 543) (J., F.). Liefert beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure das bei 175° schmelzende Acetat des 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(2)-ons-(4) (G., *Soc.* **95**, 2137, 2143).

b) ***Niedrigerschmelzende Form, Iso-benzalanhydroacetonbenzil*** $C_{24}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=\!=}CH \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* In geringer Menge neben der höherschmelzenden Form bei der Kondensation von Anhydroacetonbenzil mit Benzaldehyd in Gegenwart von Alkalihydroxyd (GRAY, *Soc.* **95**, 2143). — Prismen (aus Alkohol). F: 213,5°. — Liefert beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure das bei 175° schmelzende Acetat des 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(2)-ons-(4).

c) ***Derivat des Benzalanhydroacetonbenzils oder des Iso-benzalanhydroacetonbenzils*** $C_{24}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=\!=}CH \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix}\!\!>CO$.

Acetat des 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(2)-ons-(4) $C_{26}H_{20}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=\!=}CH \\ C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Aus den beiden stereoisomeren Formen des Benzalanhydroacetonbenzils durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (GRAY, *Soc.* **95**, 2137, 2143). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. — Nach längerem Stehen mit überschüssiger 5%iger alkoh. Kalilauge fällt Salzsäure aus der entstandenen roten Lösung 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopentandion-(4.5) vom Schmelzpunkt 216° (Bd. VII, S. 838).

2. ***1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(5)-on-(4)*** $C_{24}H_{18}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{=\!=\!=}C(OH) \\ C_6H_5\cdot HC\cdot C(:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix}\!\!>CO$ ist desmotrop mit 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopentandion-(4.5), Bd. VII, S. 838.

Höherschmelzendes Acetat des 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(5)-ons-(4) $C_{26}H_{20}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C:C(O\cdot CO\cdot CH_3) \\ C_6H_5\cdot HC\cdot C(:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix}\!\!>CO$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf beide Formen des 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopentandions-(4.5) (Bd. VII, S. 838) (GRAY, *Soc.* **95**, 2145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175—176°.

— Liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. Kali das bei 216° schmelzende 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopentandion-(4.5).

Niedrigerschmelzendes Acetat des 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ol-(5)-ons-(4) $C_{26}H_{20}O_3 = \frac{C_6H_5\cdot C:C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{C_6H_5\cdot HC\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* In geringer Menge neben dem Stereoisomeren bei der Acetylierung des bei 216° schmelzenden 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopentandions-(4.5) mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (GRAY, *Soc.* **95**, 2146). Aus beiden stereoisomeren 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopentan-dionen-(4.5) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (G., *Soc.* **95**, 2146). — Tafeln (aus Benzol). F: ca. 152° (nach dem Erweichen bei 148—149°). — Liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge das bei 223° schmelzende 1.2-Diphenyl-3-benzal-cyclopentandion-(4.5).

3. ***Phenyl-α-naphthyl-benzoyl-carbinol, ms-α-Naphthyl-benzoin*** $C_{24}H_{18}O_2 = (C_6H_5)(C_{10}H_7)C(OH)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzil und α-Naphthylmagnesiumbromid (ACREE, *B.* **37**, 2760). — Krystalle (aus Alkohol). F: 132—133°. — Wird von alkoh. Kalilauge oder heißer Schwefelsäure in Phenyl-α-naphthyl-carbinol und Benzoesäure gespalten.

3. 1-Methyl-2.3-diphenyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α-Methyl-β-benzal-anhydroacetonbenzil $C_{25}H_{20}O_2 = \frac{C_6H_5\cdot C\!=\!C(CH_3)}{C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)}>CO$.

B. Aus α-Methyl-anhydroacetonbenzil und Benzaldehyd durch alkoh. Kalilauge (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1030). — Prismen (aus Eisessig). F: 225° (J., M.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure den Äthyläther $C_{27}H_{24}O_2$ (s. u.) (GRAY, *Soc.* **95**, 2136). Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur entsteht 2.3-Diphenyl-1-methylen-4-benzal-cyclopenten-(2)-on-(5) (Bd. VII, S. 544) (G.).

Äthyläther $C_{27}H_{24}O_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{25}H_{19}:O$. *B.* Aus dem Äthyläther des 1-Methyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-ons-(5) durch Kondensation mit Benzaldehyd mittels alkoh. Kalis (GRAY, *Soc.* **95**, 2135). Aus 1-Methyl-2.3-diphenyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5) beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure (G.). — Sechs- oder achtseitige Tafeln (aus Petroläther). F: 150°.

4. 1-Äthyl-2.3-diphenyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α-Äthyl-β-benzal-anhydroacetonbenzil $C_{26}H_{22}O_2 = \frac{C_6H_5\cdot C\!=\!C(C_2H_5)}{C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)}>CO$.

B. Aus α-Äthyl-anhydroacetonbenzil und Benzaldehyd durch alkoh. Kalilauge (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1039). — Nadeln. F: 178° (sintert bei 162—166°).

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{24}O_2$.

1. ***1.2-Diphenyl-3-[4-isopropyl-benzal]-cyclopenten-(5)-ol-(2)-on-(4), Cuminal-anhydroacetonbenzil*** $C_{27}H_{24}O_2 = \frac{C_6H_5\cdot C\!=\!CH}{C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C[:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]}>CO$. *B.* 5 g Anhydroacetonbenzil, 3 g Cuminaldehyd, 0.25 g Kali und 60 ccm absol. Alkohol werden 10 Tage stehen gelassen (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1023). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 148°.

2. ***1-Propyl-2.3-diphenyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α-Propyl-β-benzal-anhydroacetonbenzil*** $C_{27}H_{24}O_2 = \frac{C_6H_5\cdot C\!=\!C(CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)}{C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Aus α-Propyl-anhydroacetonbenzil und Benzaldehyd mittels alkoh. Kali (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1040). — Blättchen (aus Alkohol). F: 166°.

3. ***1-Isopropyl-2.3-diphenyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α-Isopropyl-β-benzal-anhydroacetonbenzil*** $C_{27}H_{24}O_2 = \frac{C_6H_5\cdot C\!=\!C[CH(CH_3)_2]}{C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Aus α-Isopropyl-anhydroacetonbenzil und Benzaldehyd beim Stehen mit 1%igem alkoh. Kali (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 677). — Vierseitige Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: 179°.

6. 1-n-Amyl-2.3-diphenyl-4-benzal-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α-n-Amyl-β-benzal-anhydroacetonbenzil $C_{29}H_{28}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C = C(C_5H_{11}) \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix} > CO$.
B. Aus α-n-Amyl-anhydroacetonbenzil und Benzaldehyd durch alkoh. Kalilösung (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1042). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

q) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$.

1. 9-Oxy-10-oxo-9-α-naphthyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Oxy-ms-α-naphthyl-anthron, ms-α-Naphthyl-oxanthranol $C_{24}H_{16}O_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_{10}H_7)(OH) \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$. *B.* Durch tropfenweises Eintragen einer stark verd. äther. α-Naphthylmagnesiumbromidlösung in eine benzol-ätherische Lösung von überschüssigem Anthrachinon (GUYOT, STAEHLING, *Bl.* [3] **33**, 1116). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol), die 1 Mol. Krystallbenzol enthalten. F: 237°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit ziegelroter Farbe. — Liefert bei der Einw. von α-Naphthylmagnesiumbromid 9.10-Dioxy-9.10-bis-α-naphthyl-anthracen-dihydrid-(9.10).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{20}O_2$.

1. ***2-[a-Oxy-benzhydryl]-benzophenon, Diphenyl-[2-benzoyl-phenyl]-carbinol*** $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. Diese Formel ist vielleicht für die Syst. No. 2395 als Oxytriphenylbenzofuran-dihydrid, s. nebenstehende Formel, behandelte Verbindung in Betracht zu ziehen.

$C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_5)_2 \\ C(OH)(C_6H_5) \end{matrix} > O$

2. ***4-[a-Oxy-benzhydryl]-benzophenon, Diphenyl-[4-benzoyl-phenyl]-carbinol*** $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot OH$. *B.* Neben wenig 4-Benzoyl-benzophenon (DELACRE, *Bl.* [4] **5**, 958) beim Eintragen von CrO_3 in eine auf 100° erhitzte Eisessiglösung von 4-Benzoyl-triphenylmethan (Bd. VII, S. 545) (BOURCET, *Bl.* [3] **15**, 951; D.). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 116° (D.). Löslich in weniger als 5 Tln. heißem Alkohol und in etwa 100 Tln. kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig, löslich in weniger als 2 Tln. Benzol (D.). — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig 4-Benzoylbenzophenon (D.). — Verbindung mit Essigsäure $C_{26}H_{20}O_2 + C_2H_4O_2$. Tafeln. F: 80° (D.).

Trinitroderivat $C_{26}H_{17}O_8N_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot C(OH)(C_6H_4\cdot NO_2)_2$. *B.* Durch Oxydation von Trinitro-4-benzoyl-triphenylmethan (Bd. VII, S. 545) mit Chromsäure (BOURCET, *Bl.* [3] **17**, 82). — Farblose Krystalle (aus Äther). Erweicht gegen 85°, schmilzt bei 88° zu einer harzigen Masse, die bei 123° vollständig flüssig wird. Ziemlich löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform, Benzol und siedendem Eisessig. — Gibt durch Reduktion mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure Triamino-4-benzoyl-triphenylmethan (Syst. No. 1873).

3. ***1.2-Diphenyl-3-cinnamal-cyclopenten-(5)-ol-(2)-on-(4), Cinnamal-anhydroacetonbenzil*** $C_{26}H_{20}O_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C = CH \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot C(:CH\cdot CH:CH\cdot C_6H_5) \end{matrix} > CO$. *B.* 5 g Anhydroacetonbenzil, 3 g Zimtaldehyd, 0,25 g Kali und 60 ccm absol. Alkohol werden 6 Tage stehen gelassen (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1024). — Gelbe, faserige Krystalle (aus Eisessig). F: 222°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

r) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_2$.

1. 10-Oxo-9-phenyl-9-[x-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Phenyl-ms-[x-oxy-phenyl]-anthron $C_{26}H_{18}O_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot OH) \\ CO \end{matrix} > C_6H_4$.

Zur Konstitution vgl. LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **38**, 3802. — *B.* Aus 9-Chlor-10-oxo-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und Phenol in benzolischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (LIEB., LIN., *B.* **38**, 1801). Aus ms-Phenyl-oxanthranol und Phenol in Eisessig

auf Zusatz von konz. Schwefelsäure (LIEB., LIN., *B.* **38**, 1802). — Tafeln (aus Eisessig). F: 251—252°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, leichter in Aceton, fast unlöslich in Äther, Ligroin. Hat schwach saure Eigenschaften.

ms-Phenyl-ms-[x-methoxy-phenyl]-anthron $C_{27}H_{20}O_2$ = $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus 9-Chlor-10-oxo-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und Anisol in Gegenwart von $AlCl_3$ (TÉTRY, *C. r.* **128**, 1406). — Prismen. F: 180—181°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

ms-Phenyl-ms-[x-äthoxy-phenyl]-anthron $C_{28}H_{22}O_2$ = $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)}{CO}>C_6H_4$. *B.* Aus 9-Chlor-10-oxo-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ (T., *C. r.* **128**, 1407). — Krystalle. F: 159—160°.

ms-Phenyl-ms-[x-acetoxy-phenyl]-anthron $C_{28}H_{20}O_3$ = $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)}{CO}>C_6H_4$. Zur Konstitution vgl. LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **38**, 3803. — *B.* Aus ms-Phenyl-ms-[x-oxy-phenyl]-anthron durch Acetylierung (LIEB., LIN., *B.* **38**, 1802). — Nadeln (aus Alkohol). F: 169—171° (LIE., LIN., *B.* **38**, 1802).

2. ms-Phenyl-ms-oxytolyl-anthron aus o-Kresol $C_{27}H_{20}O_2$ = $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]}{CO}>C_6H_4$. Zur Konstitution vgl. LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **38**, 3803. — *B.* Beim Kochen der benzolischen Lösung von 9-Chlor-10-oxo-9-phenyl-anthracen-dihydrid-(9.10) und o-Kresol (LIEB., LIN., *B.* **38**, 1802). — Tafeln (aus Alkohol). F: 196—197° (LIE., LIN., *B.* **38**, 1802).

ms-Phenyl-ms-acetoxytolyl-anthron $C_{29}H_{22}O_3$ = $C_6H_4<\frac{C(C_6H_5)[C_6H_3(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3]}{CO}>C_6H_4$. Analyse: LIEB., LIN., *B.* **38**, 3804.

s) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_2$.

1. 4-Oxo-1-{phenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methylen}-naphthalin-dihydrid-(1.4), Naphthochinon-(1.4)-{phenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methid} $C_{27}H_{18}O_2$, s. nebenstehende Formel.

$O:C_{10}H_6:C(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$

Äther $C_{54}H_{34}O_3$, s. nebenstehende Formel. Vielleicht ist dem Anhydrid des α-Naphthol-benzeins $C_{54}H_{38}O_5$ (Bd. VI, S. 1150) die Konstitution $[O:C_{10}H_6:C(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6]_2O + 2H_2O$ zuzuschreiben.

$[O:C_{10}H_6:C(C_6H_5)\cdot C_{10}H_6-]_2O$

2. 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), α.β-Diphenyl-anhydroacetonbenzil $C_{29}H_{22}O_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C = C(C_6H_5) \\ C_6H_5\cdot C(OH)\cdot CH(C_6H_5)\end{matrix}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von Benzil (50 g) mit Dibenzylketon (50 g) und 100 ccm 33%iger wäßr. Kalilauge (HENDERSON, CORSTORPHINE, *Soc.* **79**, 1258). — Prismen (aus Alkohol). F: 208°. Ziemlich löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, welche schnell rot wird; aus der Lösung wird die Verbindung durch Wasser unverändert und mit purpurroter Farbe gefällt. — Entfärbt $KMnO_4$ in alkal. Lösung. Bei Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig entstehen Benzoesäure und eine Verbindung $C_{28}H_{20}O_4$ vom Schmelzpunkt 164—165° (Isobenzil?). Bei Reduktion mit HI (Kp: 126°) und rotem Phosphor bildet sich 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3 oder 5) (Bd. VI, S. 736).

Acetat $C_{31}H_{24}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{29}H_{21}:O$. *B.* Aus dem 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5) (s. o.) und Acetanhydrid (H., C., *Soc.* **79**, 1260). — Krystalle (aus Benzol). F: 218°.

Oxim $C_{29}H_{23}O_2N = HO\cdot C_{29}H_{21}:N\cdot OH$. *B.* Aus dem 1.2.3.4-Tetraphenyl-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5) (s. o.), salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in alkoh. Lösung (H., C., *Soc.* **79**, 1259). — Farblose Platten (aus Alkohol). F: 167°. Ziemlich löslich in Alkohol.

t) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-40}O_2$.

1. Anthrachinon-[10-oxy-anthranyl-(9)]-methid, 10-[10-Oxy-anthranyl-(9)-methylen]-anthron-(9) $C_{29}H_{18}O_2 = C_6H_4\left\{\begin{matrix}C\\C(OH)\end{matrix}\right\}C_6H_4$ —CH= $C_6H_4<\begin{matrix}C\\CO\end{matrix}>C_6H_4$ ist desmotrop mit 10.10'-Methenyl-dianthron-(9.9'), Bd. VII, S. 848.

Acetat $C_{31}H_{20}O_3 = O:C_{14}H_8:CH\cdot C_{14}H_8\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 10.10'-Methenyl-dianthron-(9.9') durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (PADOVA, *C. r.* **148**, 292; *A. ch.* [8] **19**, 413). — Prismen (aus Xylol und Pseudocumol), gelb in der Kälte, orange in der Wärme. F: 201—202°. Schwer löslich in Alkohol, Essigsäure, löslich in Chloroform.

2. 1-Phenyl-2.3-diphenylen-4-benzal-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5), „Benzal-phenanthroxylenphenylaceton" $C_{30}H_{20}O_2 = \begin{matrix}C_6H_4\cdot C=\!=\!=C(C_6H_5)\\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot C(:CH\cdot C_6H_5)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3-diphenylen-cyclopenten-(1)-ol-(3)-on-(5) in Alkohol und Benzaldehyd mittels alkoh. Kalis (LANG, *M.* **26**, 214). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (geringe Zers.).

u) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-48}O_2$.

α-Oxy-γ-oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-β-benzhydryl-pentan $C_{42}H_{36}O_2 = (C_6H_5)_2CH\cdot CH[C(C_6H_5)_2\cdot OH]\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge, wenn das Gemisch der äther. Lösungen von Zimtsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid vor der Behandlung mit Eiswasser 3—4 Stdn. lang gekocht wird (KOHLER, HERITAGE, *Am.* **34**, 579). — F: 153°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, löslich in Alkohol. — Wird beim Erhitzen für sich auf 270—300° oder mit konz. Salzsäure auf 200° in Benzophenon und γ-Oxo-α.α.ε.ε-tetraphenyl-pentan gespalten.

2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_3$.

1. 1-Methyl-cyclohexandiol-(1.2)-on-(3) $C_7H_{12}O_3 = H_2C<\begin{matrix}CO\cdot CH(OH)\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>C(OH)\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclohexadien-(1.3) (Bd. V, S. 115) mit $KMnO_4$ in wäßr. Acetonlösung (HARRIES, *B.* **35**, 1174). Durch Oxydation von 1-Methyl-cyclohexen-(1)-on-(3) mit $KMnO_4$ in wäßr. Lösung (H., *B.* **35**, 1176). — Schiefe Würfel. F: 52°. Kp_{12}: 108—110°. — Reduziert Silbernitrat und FEHLINGsche Lösung schon in der Kälte. Durch Kochen mit 5%iger Schwefelsäure entsteht 1-Methyl-cyclohexandion-(2.3) (Bd. VII, S. 558). Methylcyclohexandiolon löst sich leicht in konz. Natronlauge; die Lösung trübt sich sofort unter Abscheidung eines schwer löslichen Krystallbreies.

Semicarbazon $C_8H_{15}O_3N_3 = (HO)_2(CH_3)C_6H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 221—222° (Zers.) (HARRIES, *B.* **35**, 1174, 1177).

2. 1.1.4-Trimethyl-cyclohexandiol-(3.4)-on-(2) $C_9H_{16}O_3 = CH_3\cdot(HO)C<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CO\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$.

1[1].1[1]-Dichlor-1.1.4-trimethyl-cyclohexandiol-(3.4)-on-(2), 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclohexandiol-(3.4)-on-(2) $C_9H_{14}O_3Cl_2 = CH_3\cdot(HO)C<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CO\\CH_2\text{——}CH_2\end{matrix}>C(CH_3)\cdot CHCl_2$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-1-dichlormethyl-cyclo-

hexen-(3)-on-(2) (Dichlor-α.β-pulenenon, Bd. VII, S. 67) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in feuchtem Aceton, das durch Schwefelsäure schwach sauer gehalten wird, bei —5° bis +5° (AUWERS, HESSENLAND, *B.* **41**, 1810). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser oder stark verd. Methylalkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 70°, wasserfrei bei 113—114°. Die wasserhaltige Verbindung ist leicht löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Ligroin. — Löst sich in kalten wäßr. Laugen unter Abspaltung von HCl; Sodalösung wirkt erst in der Hitze. Liefert mit Benzoylchlorid in Pyridin ein Monobenzoat.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O_3$.

1. ***1-Methyl-4-[methoäthylol-(4¹)]-cyclohexanol-(1)-on-(2), p-Menthandiol-(1.8)-on-(2), Dioxytetrahydrocarvon, Ketoterpin*** $C_{10}H_{18}O_3$ = $CH_3\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(OH)(CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf akt. 8-Brom-p-menthanol-(1)-on-(2) (S. 4) (BAEYER, BAUMGÄRTEL, *B.* **31**, 3214). — *Darst.* Rechtsdrehendes Oxycaron (S. 10—11) wird unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure versetzt (BAE., BAU.). — F: 78—80°. Kp_{16}: 163—165°. Schwer löslich in Äther, leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform. α_D: —32,5° (in 37%iger, alkoh. Lösung; l = 100 mm). — Wird durch 2-stdg. Kochen mit Wasser nicht verändert; wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Carvacrol (Bd. VI, S. 527) verwandelt. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol oder mit Natriumamalgam linksdrehendes p-Menthantriol-(1.2.8) vom Schmelzpunkt 97—98° (Bd. VI, S. 1069). Mit Eisessig-Bromwasserstoff entsteht akt. 1.8-Dibrom-p-menthanon-(2), mit wäßr. Salzsäure (bei 0° gesättigt) akt. 1.8-Dichlor-p-menthanon-(2) (Bd. VII, S. 35). — $NaC_{10}H_{17}O_3$. *B.* Aus der konz. wäßr. Lösung von Ketoterpin durch Natronlauge (BAE., BAU.). Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol unter Rückbildung von Ketoterpin.

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N = (HO)[(HO)(CH_3)_2C](CH_3)C_6H_7:N\cdot OH$. *B.* Aus Ketoterpin mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat in wäßr. Lösung (BAE., BAU., *B.* **31**, 3215). — Sechsseitige Tafeln (aus Äther). F: 163°.

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = (HO)[(HO)(CH_3)_2C](CH_3)C_6H_7:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Ketoterpin mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat in Alkohol (BAE., BAU., *B.* **31**, 3215). — Nadeln. F: 184—185°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2. ***1-Methyl-4-[methoäthyldiol-(4¹.4²)]-cyclohexanon-(2), p-Menthandiol-(8.9)-on-(2)*** $C_{10}H_{18}O_3 = CH_3\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CH_2\cdot CH_2}>CH\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation von linksdrehendem Dihydrocarvon (Bd. VII, S. 83) mit verd. $KMnO_4$-Lösung (WALLACH, *B.* **28**, 2704). — Krystallinisch. F: 115° bis 120°; Kp_{100}: gegen 200°; löslich in Wasser (W., *B.* **28**, 2705). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung (W., *B.* **28**, 2705). Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert 1-Methyl-4-äthylon-cyclohexanon-(2) (Bd. VII, S. 564) (TIEMANN, SEMMLER, *B.* **28**, 2147; vgl. W., *B.* **28**, 2706). Bei längerem Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht ein Aldehyd $C_{10}H_{14}O$ (?) von Pfefferminzgeruch (Kp: ca. 220°; Semicarbazon, F: 206°) (W., *B.* **28**, 2706; vgl. W., Terpene und Campher, 2. Aufl. [Leipzig 1914], S. 346).

Oxim $C_{10}H_{19}O_3N = [(HO)(HO\cdot CH_2)(CH_3)C](CH_3)C_6H_8:N\cdot OH$. Krystalle. F: 202° (W., *B.* **28**, 2705).

Semicarbazon $C_{11}H_{21}O_3N_3 = [(HO)(HO\cdot CH_2)(CH_3)C](CH_3)C_6H_8:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 187° (W., *B.* **28**, 2705).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_6O_3$.

1. ***Cyclopentanol-(4)-dion-(1.3)*** $C_5H_6O_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot HC-CO}{H_2C-CO}>CH_2$.

2.2.5-Tribrom-cyclopentanol-(4)-dion-(1.3) $C_5H_3O_3Br_3 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HO\cdot HC-CO}{BrHC-CO}>CBr_2$. *B.* Bei ³/₄-stdg. Erhitzen von 2.2.4.5-Tetrabrom-cyclopentandion-(1.3) (Bd. VII, S. 554) mit 90%iger Essigsäure auf 100°; man kühlt stark ab, filtriert vom ausgeschiedenen 1.4.4-Tribrom-cyclopenten-(1)-dion-(3.5) ab, fällt das Filtrat mit Wasser und schüttelt mit Äther aus (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 195). — Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 146°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in $CHCl_3$, weniger in Benzol, Ligroin und Wasser. — Die wäßr. Lösung

reagiert sauer. Aus der tiefgrünen Lösung in kalter Sodalösung scheidet Salzsäure die unveränderte Verbindung ab. Ätzalkalien und Ammoniak lösen mit rotbrauner Farbe unter Zersetzung.

2. ***Cyclopentanol-(2 oder 4)-dion-(1.3)*** $C_5H_6O_3 = \begin{matrix} H_2C-CO \\ H_2C-CO \end{matrix}\!\!>CH\cdot OH$ oder $\begin{matrix} HO\cdot HC-CO \\ H_2C-CO \end{matrix}\!\!>CH_2$.

Methyläther des 4.4.5-Tribrom-cyclopentanol-(2)-dions-(1.3) oder des 2.5.5-Tribrom-cyclopentanol-(4)-dions-(1.3) $C_6H_5O_3Br_3 = \begin{matrix} Br_2C-CO \\ BrHC-CO \end{matrix}\!\!>CH\cdot O\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot HC-CO \\ Br_2C-CO \end{matrix}\!\!>CHBr$. *B.* Beim Kochen von 2.4.4.5-Tetrabrom-cyclopentandion-(1.3) mit Methylalkohol (WOLFF, RÜDEL, *A.* **294**, 197). — Prismen (aus Ligroin). F: 126°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_3$.

1. Cyclopenten-(1)-ol-(1)-dion-(3.4 oder 3.5) $C_5H_4O_3 = \begin{matrix} OC-CH \\ OC-CH_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot OH$ oder $\begin{matrix} OC-CH \\ H_2C-CO \end{matrix}\!\!>C\cdot OH$.

Acetat des 2 oder 5-Chlor-cyclopenten-(1)-ol-(1)-dions-(3.4) oder des 2 oder 4-Chlor-cyclopenten-(1)-ol-(1)-dions-(3.5) $C_7H_5O_4Cl = C_5H_2Cl(:O)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus 3-Chlor-cyclopentantrion-(1.2.4) mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (HENLE, *A.* **350**, 365). — Farblose Krystalle. F: 57°. Leicht löslich außer in Gasolin. — Wird durch Sodalösung zersetzt.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_6O_3$.

1. ***Cyclohexadien-(1.3)-diol-(1.3)-on-(5)*** $C_6H_6O_3 = HC\!\!<\!\!\begin{matrix} C(OH)\cdot CH \\ CO-CH_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot OH$ und ***Cyclohexen-(1)-ol-(1)-dion-(3.5)*** $C_6H_6O_3 = H_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CO\cdot CH \\ CO\cdot CH_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot OH$ sind desmotrop mit Phloroglucin, Bd. VI, S. 1092.

Dimethyläther des 2.4.6.6-Tetrachlor-cyclohexadien-(1.3)-diol-(1.3)-ons-(5), „Tetrachlorphloroglucindimethyläther" $C_8H_6O_3Cl_4 = ClC\!\!<\!\!\begin{matrix} C(O\cdot CH_3)\cdot CCl \\ CO-CCl_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in die durch eine Kältemischung gekühlte Lösung von Phloroglucindimethyläther in der 10-fachen Menge CCl_4 (KASERER, *M.* **23**, 584). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol). Rhombisch (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 636). F: 115—117°. Leicht löslich in Benzol und CCl_4, ziemlich schwer in Ligroin. — Wird durch $SnCl_2$ zu Trichlorphloroglucindimethyläther reduziert. Liefert mit Alkalien unter Chlorabspaltung komplizierte Zersetzungsprodukte. Wird durch Natriumacetat und Essigsäureanhydrid nicht verändert.

Methyläther des 2.4.4.6.6-Pentachlor-cyclohexen-(1)-ol-(1)-dions-(3.5), „Pentachlorphloroglucinmethyläther" $C_7H_3O_3Cl_5 = Cl_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CO\cdot CCl \\ CO\cdot CCl_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Chlorieren von Phloroglucinmonomethyläther in CCl_4-Lösung unter Kühlung (KASERER, *M.* **23**, 587). — Gelb. F: 72—74°. Leicht löslich in CCl_4, Benzol, schwer in kaltem Ligroin. — Ist gegen Natriumacetat und Essigsäureanhydrid beständig. Spaltet beim Kochen mit Kalilauge ca. 4 Atome Chlor ab.

Acetat des 2.4.4.6.6-Pentabrom-cyclohexen-(1)-ol-(1)-dions-(3.5) $C_8H_3O_4Br_5 = Br_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} CO\cdot CBr \\ CO\cdot CBr_2 \end{matrix}\!\!>C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Pentabrom-cyclohexan-trion-(1.3.5) mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, KEGEL, *B.* **23**, 1728). — Nädelchen (aus Benzol + Benzin). F: 142°. — Wird von $SnBr_2$ in Eisessig in Tribromphloroglucinmonoacetat umgewandelt.

2. ***Monoenol-Form des 1-Methyl-cyclopentantrions-(2.3.5)*** (Bd. VII, S. 855) $C_6H_6O_3 = CH_3\cdot C_5H_2(:O)_2(OH)$.

Methyläther $C_7H_8O_3 = CH_3\cdot C_5H_2(:O)_2(O\cdot CH_3)$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclopentantrion-(2.3.5) und Diazomethan in Äther (DIELS, SIELISCH, MÜLLER, *B.* **39**, 1338). — Blättrige Krystallaggregate (aus viel Petroläther). F: 51°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, etwas schwerer in Äther, Benzol, Eisessig, Wasser, ziemlich schwer in Petroläther. Verbraucht bei der Titration annähernd 1 Mol. Alkali; Alkalien färben die wäßr. Lösung braun.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_8O_3$.

1. ***1-Methylol-cyclohexadien-(2.5)-ol-(1)-on-(4)*** $C_7H_8O_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:CH}{CH:CH}>C(OH)\cdot CH_2\cdot OH$.

Tetrachlor-oxymethyl-chinitrol aus 2.3.5.6-Tetrachor-4-oxy-benzylalkohol $C_7H_3O_4NCl_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CCl}{CCl:CCl}>C(NO_2)\cdot CH_2\cdot OH$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 898.

2. ***1-Methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-dion-(4.6)*** bezw. ***1-Methyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.2)-on-(4)*** $C_7H_8O_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-CO}{CH\ \ CH}>C(CH_3)\cdot OH$ bezw. $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(OH)}{CH:CH}>C(CH_3)\cdot OH$.

3.5.6-Trichlor-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.2)-on-(4), 2.5.6-Trichlor-3-oxy-4-methyl-chinol $C_7H_5O_3Cl_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(OH)}{CCl=CCl}>C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrachlor-4-methyl-chinol (S. 18) durch längere Einw. von verd. Alkali (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 304). — Schwach gelbliche, 1 H_2O enthaltende Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt bei 125° (von 110° an sinternd). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leicht in heißem Wasser, schwer in Benzol, fast unlöslich in Benzin. — Liefert mit $SnCl_2$ 3.5.6-Trichlor-2.4-dioxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 872). Mit Chlor in Eisessig entsteht 2.3.5.5-Tetrachlor-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-dion-(4.6) (s. u.). Mit konz. Schwefelsäure entstehen Kondensationsprodukte, die denjenigen aus Tetrachlormethylchinol zu entsprechen scheinen.

Monoacetat $C_9H_7O_4Cl_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(OH)}{CCl=CCl}>C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus 2.5.6-Trichlor-3-oxy-4-methyl-chinol und Acetylchlorid bei 100° (Z., SCH., E., *A.* **328**, 306). — Prismen (aus Benzol). F: 161° (Zers.).

2.3.5.5-Tetrachlor-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-dion-(4.6) $C_7H_4O_3Cl_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:CCl}{CCl_2-CO}>C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 2.5.6-Trichlor-3-oxy-4-methyl-chinol und Chlor in Eisessiglösung (Z., SCH., E., *A.* **328**, 306). — Prismen mit 1 H_2O (aus Benzol + Benzin). F: 97°, nach dem Erstarren 103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, weniger löslich in Benzol, schwer in Benzin. — Macht in essigsaurer Lösung schon in der Kälte aus KI Jod frei. Wird von $SnCl_2$ zu 3.5.6-Trichlor-2.4-dioxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 872) reduziert.

3.6-Dichlor-5-brom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.2)-on-(4), 2.5-Dichlor-6-brom-3-oxy-4-methyl-chinol $C_7H_5O_3Cl_2Br = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(OH)}{CBr=CCl}>C(CH_3)\cdot OH$. Hydrat $C_7H_5O_3Cl_2Br + 2H_2O$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-4-methyl-chinol beim Stehen mit 10%iger Natronlauge (ZINCKE, BUFF, *A.* **341**, 339). — Farblose Tafeln (aus Äther + Benzin oder aus verd. Salzsäure). F: 174—175°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, ziemlich in Wasser, ziemlich schwer in Benzol, sehr wenig in Benzin.

3.5.6-Tribrom-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-diol-(1.2)-on-(4), 2.5.6-Tribrom-3-oxy-4-methyl-chinol $C_7H_5O_3Br_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(OH)}{CBr=CBr}>C(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-4-methyl-chinol beim Stehen mit 10%iger Natronlauge und etwas Alkohol (Z., B., *A.* **341**, 332). — Tafeln mit 1 H_2O (aus Äther + Benzin). F: 131° (Zers.). Wird bei 70—80° im Vakuum wasserfrei und schmilzt dann bei 152°. Leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Eisessig, schwer in Benzol, sehr wenig in Benzin. Leicht löslich in Soda und Alkali. Wird mit konz. Schwefelsäure orangerot.

Monoacetat $C_9H_7O_4Br_3 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(OH)}{CBr=CBr}>C(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus 2.5.6-Tribrom-3-oxy-4-methyl-chinol mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (Z., B., *A.* **341**, 332). — Nadeln (aus Eisessig). F: 179°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, schwer in Benzol. Löslich in Soda und Alkali.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_{10}O_3$.

1. ***Enolformen des 1.1-Dimethyl-cyclohexantrions-(2.4.6), Enolformen der Filicinsäure*** (Bd. VII, S. 856) $C_8H_{10}O_3 = (CH_3)_2C_6H_3(:O)_2\cdot OH$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_2(:O)(OH)_2$.

Filicinsäuremonomethyläther $C_9H_{12}O_3 = OC<\substack{CH:C(O\cdot CH_3)\\CH_2 \text{———} CO}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Filicinsäure und Methylalkohol durch Sättigen mit HCl (Böhm, *A.* **307**, 258). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man 2.6-Dioxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure mit Natriummethylat und CH_3I in Alkohol behandelt und die nicht krystallisierenden alkalilöslichen Anteile im Vakuum destilliert (Herzig, Wenzel, *M.* **23**, 114). — Prismen (aus Essigester). F: 205—207° (H., W.), 208° (B.). Kp_{18}: 194—196° (H., W.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und siedendem Wasser, fast unlöslich in Petroläther (B.). Leicht löslich in Alkalien (B.). $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung violettrot (B.).

Filicinsäuremonoäthyläther $C_{10}H_{14}O_3 = OC<\substack{CH:C(O\cdot C_2H_5)\\CH_2 \text{———} CO}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Sättigen der heißen alkoh. Lösung von Filicinsäure mit HCl (Böhm, *A.* **307**, 258). — Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 215°. Löst sich erheblich schwerer in Alkohol als der Methyläther. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ hellpurpurrot gefärbt.

Filicinsäurediäthyläther $C_{12}H_{18}O_3 = (CH_3)_2C_6H_2(:O)(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Monoäthyläther (s. o.) durch 6-stdg. Kochen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (Böhm, *A.* **307**, 260). — Tafeln oder Prismen (aus warmem Petroläther). F: 103—105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, reichlich in Petroläther, schwer in warmem Wasser. Unlöslich in Alkalien. Reagiert in wäßr. oder alkoh. Lösung nicht mit $FeCl_3$.

Filicinsäurediacetat $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3)_2C_6H_2(:O)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1 Tl. Filicinsäure mit 5 Tln. Acetanhydrid (Böhm, *A.* **307**, 261). — Dünne Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 82—85°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln und warmem Wasser, wenig in Petroläther. — Die trocknen Krystalle färben sich bei längerer Aufbewahrung allmählich intensiv rot. Die wäßr. Lösung reagiert nicht mit $FeCl_3$.

Verbindung $C_8H_9O_4Cl_2P = (CH_3)_2C_6H_3(:O)_2\cdot O\cdot POCl_2$. *B.* Entsteht bei Einw. von 2 Mol.-Gew. PCl_5 auf Filicinsäure, neben Filicinsäuredichlorid $C_8H_8OCl_2$ (Bd. VII, S. 150), ohne dieses Nebenprodukt aus Filicinsäure und Phosphoroxychlorid, bei gewöhnlicher Temperatur (Böhm, *A.* **307**, 264). — Prismen (aus Äther), Täfelchen (aus Chloroform). F: 158° bis 160° (Zers.). — Wird durch heißes Wasser unter Rückbildung von Filicinsäure zersetzt.

2. ***1.3-Dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-dion-(4.6)*** $C_8H_{10}O_3 = OC<\substack{C(CH_3)(OH)\cdot CH\\CH_2 \text{———} CO}>C\cdot CH_3$.

Dioxim $C_8H_{12}O_3N_2 = HO\cdot N:C<\substack{C(CH_3)(OH)\cdot CH\\CH_2-C(:N\cdot OH)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Oxim des 4-Hydroxylamino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-on-(6) (Syst. No. 1938) mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung oder $FeCl_3$ (Bamberger, Rudolf, *B.* **40**, 2245). — Farbloses Krystallpulver. Bräunt sich bei langsamem Erhitzen von ca. 150° ab, sintert, immer dunkler werdend, allmählich zusammen und schäumt bei 176° auf; schäumt, in ein Bad von 158° eingetaucht, fast momentan, sich zugleich schwärzend, auf. Schwer löslich in Äther, Essigester, Ligroin, Aceton, kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Pyridin. Leicht löslich in Alkalien. — Gibt mit Benzoylchlorid in Pyridin je nach den Bedingungen ein Di- oder ein Tribenzoylderivat (Syst. No. 929).

5. Enolformen des 1.1.3-Trimethyl-cyclohexantrions-(2.4.6), Enolformen der Methylfilicinsäure (Bd. VII, S. 859) $C_9H_{12}O_3 = OC<\substack{C(CH_3):C(OH)\\CH_2 \text{———} CO}>C(CH_3)_2$ bezw. $HO\cdot C<\substack{C(CH_3):C(OH)\\CH \text{———} CO}>C(CH_3)_2$ usw.

Monomethyläther $C_{10}H_{14}O_3 = OC<\substack{C(CH_3):C(O\cdot CH_3)\\CH_2 \text{———} CO}>C(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Methylierung von 2.6-Dioxy-4-methoxy-3.5-dimethyl-benzoesäure mit Natriummethylat und CH_3I in Methylalkohol (Herzig, Wenzel, Eisenstein, *M.* **24**, 110). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 179—180°. Fast unlöslich in Äther. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht 1.1.3-Trimethyl-cyclohexantrion-(2.4.6); Alkali bewirkt diese Verseifung nicht.

6. 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dion-(2.6), „Tetramethyl-phloroglucin" $C_{10}H_{14}O_3 = HO\cdot C\langle{}^{C(CH_3)_2\cdot CO}_{CH\text{———}CO}\rangle C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Bd. VII, S. 860.

Methyläther $C_{11}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C\langle{}^{C(CH_3)_2\cdot CO}_{CH\text{———}CO}\rangle C(CH_3)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phloroglucin mit CH_3I und alkoh. Kali (MARGULIES, *M.* **9**, 1046. 1049; vgl. SPITZER, *M.* **11**, 105). Aus 2.6-Dioxy-4-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 1110) und aus 2.4-Dioxy-6-methoxy-1.3-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 1116) durch Natriummethylat und CH_3I (REISCH, *M.* **20**, 498). Aus 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) mit CH_3I und Kali in alkoh. Lösung (HERZIG, WENZEL, EISENSTEIN, *M.* **24**, 112). Bei der Umsetzung der 2.6-Dioxy-4-methoxy-3-methyl-benzoesäure mit CH_3I und Natriummethylat als Nebenprodukt (H., W., *M.* **23**, 115). — Farblose Tafeln (aus Petroläther). Triklin pinakoidal (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 637; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 632). F: 63° (R.), 64° (H., W., E.). Kp_{16}: 143° (R.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, schwerer in kaltem Petroläther, sehr wenig in Wasser (R.). — Liefert mit Jodwasserstoffsäure 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (R.). Mit Brom in Eisessig entsteht 5.5-Dibrom-1.1.3.3-tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (Bd. VII, S. 861) (H., THEUER, *M.* **21**, 859). Wird durch alkoh. Kali vollkommen verseift (H., W., E.).

Acetat des 5-Brom-1.1.3.3-tetramethyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) $C_{12}H_{15}O_4Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\langle{}^{C(CH_3)_2\cdot CO}_{CBr\text{——}CO}\rangle C(CH_3)_2$. *B.* Aus 5.5-Dibrom-1.1.3.3-tetramethyl-cyclohexantrion-(2.4.6) durch Essigsäureanhydrid (HERZIG, THEUER, *M.* **21**, 862). — Nadeln. F: 135°.

7. 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dion-(2.6), „Pentamethyl-phloroglucin" $C_{11}H_{16}O_3 = HO\cdot C\langle{}^{C(CH_3)_2\cdot CO}_{C(CH_3)\cdot CO}\rangle C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Bd. VII, S. 861.

Methyläther $C_{12}H_{18}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C\langle{}^{C(CH_3)_2\cdot CO}_{C(CH_3)\cdot CO}\rangle C(CH_3)_2$. *B.* Aus Phloroglucin durch Erhitzen mit alkoh. Kali und CH_3I, neben anderen Produkten (MARGULIES, *M.* **9**, 1046. 1049; vgl. SPITZER, *M.* **11**, 105, 109). Aus dem 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin-monomethyläther durch Kochen mit je 2 Mol.-Gew. Natriummethylat und CH_3I in Methylalkohol (REISCH, *M.* **20**, 496). — Flüssigkeit von einem an Petersilie erinnernden Geruch. Kp_{19}: 139°. — Jodwasserstoffsäure führt in „Pentamethylphloroglucin" über.

8. 1.7.7-Trimethyl-3-[propylon-(3¹)]-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-on-(2), 3-Oxy-3-propionyl-campher $C_{13}H_{20}O_3$, s. nebenstehende Formel.

```
H2C—C(CH3)—CO
    C(CH3)2  |
H2C—CH————C(OH)·CO·CH2·CH3
```

Nitrosat des 3-Propyliden-camphers $C_{13}H_{20}O_5N_2 = C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{C(O\cdot NO_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3}$ (?) s. bei 3-Propyliden-campher, Bd. VII, S. 170.

9. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{22}O_3$.

1. ***1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dion-(2.6), „Tetraäthylphloroglucin"*** $C_{14}H_{22}O_3 = HO\cdot C\langle{}^{C(C_2H_5)_2\cdot CO}_{CH\text{———}CO}\rangle C(C_2H_5)_2$ ist desmotrop mit 1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Bd. VII, S. 862.

Äthyläther $C_{16}H_{26}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C\langle{}^{C(C_2H_5)_2\cdot CO}_{CH\text{———}CO}\rangle C(C_2H_5)_2$. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Behandeln von Phloroglucin mit je 6 Mol.-Gew. Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (HERZIG, ZEISEL, *M.* **9**, 221, 882). Beim Kochen von 1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6) in alkoh. Lösung mit Äthyljodid und Kali (H., Z., *M.* **9**, 887). — Dickliche Flüssigkeit. Unlöslich in Alkalien (H., Z., *M.* **9**, 887). — Jodwasserstoffsäure regeneriert 1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6) (H., Z., *M.* **9**, 887).

Acetat $C_{16}H_{24}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2\cdot CO}{CH\text{——}CO}}{>}C(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen von 1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6) mit Acetanhydrid und Natriumacetat (H., Z., *M.* **9**, 888). — Dicke Tafeln. F: 60—62°. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Leicht verseifbar.

Acetat des 5-Brom-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6) $C_{16}H_{23}O_4Br = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2\cdot CO}{CBr\text{——}CO}}{>}C(C_2H_5)_2$. *B.* Durch Kochen der *α*- oder der *β*-Form des 5-Brom-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexantrions-(2.4.6) (Bd. VII, S. 862) oder von 5.5-Dibrom-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6) mit Essigsäureanhydrid (Herzig, Zeisel, *M.* **10**, 744, 756). — Säulen (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (Hockauf, *M.* **10**, 745; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**. 633). F: 66—68°. — Liefert mit Kali auch bei unzureichender Menge und in der Kälte nur die *β*-Form des 5-Brom-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexantrions-(2.4.6).

Äthyläther des 5-Jod-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dions-(2.6), „Jod-tetraäthylphloroglucinäthyläther" $C_{16}H_{25}O_3I = C_2H_5\cdot O\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2\cdot CO}{CI\text{——}CO}}{>}C(C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben wenig 1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6) bei 3-stdg. Kochen einer alkoh. Lösung des Kaliumsalzes der *β*-Form des 5-Brom-1.1.3.3-tetraäthyl-cyclohexantrions-(2.4.6) mit überschüssigem Äthyljodid (Herzig, Zeisel, *M.* **10**, 748). — Prismen (aus Petroläther). Triklin pinakoidal (Hockauf, *M.* **10**, 750; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 633). F: 51—52°.

2. ***1.7.7-Trimethyl-3-[3²-metho-propylon-(3¹)]-bicyclo-[1.2.2]-heptanol-(3)-on-(2), 3-Oxy-3-isobutyryl-campher*** $C_{14}H_{22}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$$\begin{array}{l} H_2C-C(CH_3)-CO \\ \quad\quad\; C(CH_3)_2 \\ H_2C-CH\text{——}C(OH)\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$$

3¹-Oxim, 3-Oxy-3-[α-oximino-isobutyl]-campher $C_{14}H_{23}O_3N = C_8H_{14}{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2}}$. *B.* Durch Einw. von verd. Kalilauge auf eine heiße alkoh. Lösung des Nitrosats des 3-Isobutyliden-camphers (Bd. VII, S. 172) (Haller, Minguin, *C. r.* **142**, 1311). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 95°.

Nitrosat des 3-Isobutyliden-camphers $C_{14}H_{22}O_5N_2 = C_8H_{14}{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{C(O\cdot NO_2)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH(CH_3)_2}}$ (?) s. bei 3-Isobutyliden-campher, Bd. VII, S. 172.

10. 1.1.3.3.5-Pentaäthyl-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dion-(2.6), „Pentaäthylphloroglucin" $C_{16}H_{26}O_3 = HO\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2\cdot CO}{C(C_2H_5)\cdot CO}}{>}C(C_2H_5)_2$ ist desmotrop mit 1.1.3.3.5-Pentaäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6), Bd. VII, S. 862.

Äthyläther $C_{18}H_{30}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2\cdot CO}{C(C_2H_5)\cdot CO}}{>}C(C_2H_5)_2$. *B.* Beim Behandeln von Phloroglucin mit je 6 Mol.-Gew. C_2H_5I und Kali in Alkohol, neben anderen Produkten (Herzig, Zeisel, *M.* **9**, 224, 885). Durch Einw. von C_2H_5I und Kali auf 1.1.3.3.5-Pentaäthyl-cyclohexantrion-(2.4.6) in Alkohol (H., Z., *M.* **9**, 224). — Öl. Unlöslich in Alkalien (H., Z., *M.* **9**, 224). — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht 1 Mol. C_2H_5I (H., Z., *M.* **9**, 225).

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_4O_3$.

1. ***Cyclohexadien-(1.3)-ol-(1)-dion-(5.6), 3-Oxy-benzochinon-(1.2)*** $C_6H_4O_3 = HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH\cdot CH}{CO\cdot CO}}{>}C\cdot OH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. bei Pyrogallol, Bd. VI, S. 1078.

3-Äthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-resorcin-monoäthyläther** [*β*-Nitrosoresorcinmonoäthyläther[1]] $C_8H_9O_3N$ = $HC{<}{CH \cdot\cdot\cdot CH \atop CO \cdot C(:N \cdot OH)}{>}C \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. (Ring mit $O \cdot C_2H_5$, HO, NO). *B.* Durch Einw. von Natriumnitritlösung auf eine alkoh.-essigsaure Lösung von Resorcinmonoäthyläther (Bd. VI, S. 814), neben anderen Produkten (KIETAIBL, *M.* **19**, 544; vgl. indessen HENRICH, *J. pr.* [2] **70**, 334 Anm.). — Gelbe Nadeln. F: 102° (K.). In Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich (K.). — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure in alkoh. Lösung entsteht 2-Amino-resorcin-monoäthyläther (K.). $HgCl_2$ erzeugt in der wäßr. Lösung des Natriumsalzes eine kirschrote Fällung (K.). — $NaC_8H_8O_3N$. Dunkelrotes krystallinisches Pulver (K.). — $AgC_8H_8O_3N$. Rotbrauner krystallinischer Niederschlag (K.).

5-Nitro-3-oxy-benzochinon-(1.2)-diazid-(1) $C_6H_3O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_2(OH)(:O)(N_2)$ s. 5-Nitro-3-diazo-brenzcatechin, Syst. No. 2199.

4.6-Dinitro-3-oxy-benzochinon-(1.2)-diazid-(2) $C_6H_2O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H(OH)(:O)(N_2)$ s. 4.6-Dinitro-2-diazo-resorcin, Syst. No. 2199.

2. ***Cyclohexadien-(1.3)-ol-(2)-dion-(5.6), 4-Oxy-benzochinon-(1.2)*** $C_6H_4O_3 = HC{<}{CH \cdot C(OH) \atop CO \cdot\cdot\cdot CO}{>}CH$. (Vgl. auch No. 3.)

4-Methoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **4-Nitroso-resorcin-1-methyläther**[2] $C_7H_7O_3N = HC{<}{CH \cdot C(O \cdot CH_3) \atop C(:N \cdot OH) \cdot CO}{>}CH$ bezw. nebenst. Formel (Ring mit OCH_3, ON, OH). Existiert in zwei desmotropen Formen: der stabilen, braungelben bis gelben und der labilen, grünen Form; die stabile Form ist vermutlich als Chinonoxim, die labile Form als Nitrosophenol aufzufassen (HENRICH, EISENACH, *J. pr.* [2] **70**, 337).

a) Stabile Form $C_7H_7O_3N$. *B.* Aus der labilen Form (s. u.) durch Erhitzen auf 130° bis 140°, sowie durch Einw. dissoziierender Solvenzien (HENRICH, RHODIUS, *B.* **35**, 1478; H., E., *J. pr.* [2] **70**, 335). — Braungelbe bis gelbe, prismatische, nicht dichroitische Krystalle. F: 158—159° (H., E.). Löslichkeitsverhältnisse wie bei der labilen Form (H., R.). — Wird durch Benzol, Toluol, CS_2 in die labile Form umgewandelt (H., E.). — Liefert mit $SnCl_2$ und Salzsäure 4-Amino-resorcin-1-methyläther (H., R.). Gibt in verd. alkoh. Lösung mit Phenylisocyanat sehr schnell den Carbanilsäureester (H., E.). — Natriumsalz. *B.* Aus der stabilen oder der labilen Form in Benzol oder Äther durch Natrium (H., E.). Liefert beim Ansäuern oder durch Elektrolyse die stabile Form (H., E.). — $KC_7H_6O_3N$. Krystalle (aus Alkohol) (H., R.).

b) Labile Form $C_7H_7O_3N$. *B.* Man behandelt eine alkoh. Lösung von Resorcinmonomethyläther (Bd. VI, S. 813) nach Zusatz von Eisessig mit Natriumnitrit bei 0°, saugt die ausgeschiedene Krystallmasse ab, extrahiert sie nach dem Trocknen erschöpfend mit kaltem Benzol und engt die filtrierte Lösung auf die Hälfte ein (HENRICH, RHODIUS, *B.* **35**, 1477). Aus der stabilen Form (s. o.) durch Einw. von Benzol, Toluol oder CS_2 (H., E., *J. pr.* [2] **70**, 336). — Grüne dichroitische Blätter. Rhombisch (?) (LENK, *J. pr.* [2] **70**, 335). Schwer löslich in Wasser, Essigester und CS_2, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol (H., R.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe (H., R.). — Verwandelt sich bei 130—140° in die stabile Form (H., E.). Geht durch Umkrystallisieren aus wenig heißem Alkohol (H., R.) oder aus Benzol unter Zusatz von wenig Alkohol (H., E.) in die stabile Form über. — Liefert mit $SnCl_2$ und Salzsäure 4-Amino-resorcin-1-methyläther (H., R.; H., E.). Gibt in verd. benzolischer Lösung mit Phenylisocyanat erst nach $^1/_4$ Stde. den Carbanilsäureester (H., E.). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (H., R.).

4-Methoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1)-methyläther $C_8H_9O_3N$ = $HC{<}{CH \cdot\cdot\cdot C(O \cdot CH_3) \atop C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO}{>}CH$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Methoxy-benzochinon-(1.2)-oxims-(1) (erhalten durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat) durch Behandlung mit CH_3I in Äther (HENRICH, EISENACH, *J. pr.* [2] **70**, 340). — Hellgelbe Prismen (aus Ligroin). F: 115—117°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in kaltem Ligroin. Unlöslich in kalter Natronlauge. — Liefert mit $SnCl_2$ und Salzsäure 4-Amino-resorcin-1-methyläther.

4-Äthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **4-Nitroso-resorcin-1-äthyläther**[3] $C_8H_9O_3N = HC{<}{CH \cdot C(O \cdot C_2H_5) \atop C(:N \cdot OH) \cdot CO}{>}CH$ bezw. nebenst. Formel (Ring mit $O \cdot C_2H_5$, ON, OH). Existiert in einer stabilen gelben und einer labilen grünen Form; die stabile

[1] *α*-Nitrosoresorcinmonoäthyläther $C_8H_9O_3N$ s. S. 233.
[2] 4-Nitroso-resorcin-3-methyläther $C_7H_7O_3N$ s. S. 236.
[3] 4-Nitroso-resorcin-3-äthyläther $C_8H_9O_3N$ s. S. 236.

Form ist vermutlich als Chinonoxim, die labile als Nitrosophenol aufzufassen (HENRICH, *J. pr.* [2] **70**, 313).

a) Stabile Form (α-Nitrosoresorcinmonoäthyläther)[1] $C_8H_9O_3N$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitritlösung auf die alkoh.-essigsaure Lösung von Resorcinmonoäthyläther (Bd. VI, S. 814), neben anderen Produkten (KIETAIBL, *M.* **19**, 540). Durch Umwandlung der labilen Form, z. B. durch Erhitzen auf 130° oder durch Lösen in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig oder Essigester (H., *J. pr.* [2] **70**, 315). — Goldgelbe Blättchen. Rhombisch (LENK, *J. pr.* [2] **70**, 317). F: 146—147° (H.). Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in warmem Alkohol, Äther und Benzol (K.). $AgNO_3$ erzeugt in der wäßr. Lösung des Kaliumsalzes einen braunroten, $HgCl_2$ einen kirschroten Niederschlag (K.). — Wird durch Lösen in Benzol, Toluol oder CS_2 in die labile Form verwandelt (H.). Mit $SnCl_2$ und Salzsäure entsteht 4-Amino-resorcin-1-äthyläther (H.). Die verd. alkoh. Lösung liefert mit Phenylisocyanat sofort den Carbanilsäureester (H.). — $KC_8H_8O_3N$. Olivgrüne Nadeln. Liefert bei der Elektrolyse an der Anode nur die stabile Form (H.). Mit C_2H_5I entsteht 4-Äthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1)-äthyläther (s. u.) (H.).

b) Labile Form $C_8H_9O_3N$. *B.* Aus der stabilen Form durch Lösen in Benzol, Toluol, Xylol, CS_2 (H., *J. pr.* [2] **70**, 315, 316; vgl. auch H., *B.* **32**, 3423). — Grüne dichroitische sechseckige Krystalle. Sintert bei 127° und verwandelt sich bei 130—140° in die stabile Form. — Mit $SnCl_2$ und Salzsäure entsteht 4-Amino-resorcin-1-äthyläther. Die verd. benzolische Lösung liefert mit Phenylisocyanat erst nach $^1/_4$ Stde. den Carbanilsäureester.

4-Äthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1)-äthyläther $C_{10}H_{13}O_3N$ = $HC{<}^{CH\text{---}C(O\cdot C_2H_5)}_{C(:N\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CO}{>}CH$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 4-Äthoxy-benzochinon-(1.2)-oxims-(1) und C_2H_5I in Alkohol (HENRICH, *J. pr.* [2] **70**, 323). — Hellorangefarbene Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 89,5—91,5°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol, Äther. Löslich in heißem Ligroin. — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ und Salzsäure entsteht 4-Amino-resorcin-1-äthyläther.

4-Oxy-benzochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) $C_6H_6O_2N_2$ = $HC{<}^{CH\text{---}C(OH)}_{C(:N\cdot OH)\cdot C(:NH)}{>}CH$ bezw. **4-Nitroso-3-amino-phenol** (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2-Amino-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) $HC{<}^{CH\text{---}CO}_{C(:N\cdot OH)\cdot C(NH_2)}{>}CH$, Syst. No. 1874.

[Formel: Benzolring mit OH oben, ON und NH_2 unten]

3.5.6-Trichlor-4-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) („Heptachlor-o-chinohemibrenzcatechinäther") $C_{12}HO_4Cl_7$ (Formel I). *B.* Bei Einw. von Benzaldehyd oder Aceton auf Tetrachlor-o-benzochinon (JACKSON, MC LAURIN, *Am.* **37**, 10). Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen einer Lösung gleicher Teile Tetrachlor-o-benzochinon und Tetrachlorbrenzcatechin in Chloroform (J., CARLETON, *Am.* **39**, 499). — Gelbe Schuppen (aus Chloroform). Schmilzt bei 214° unter Zersetzung (J., C.). — Geht unter Abspaltung von HCl langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen auf 110—140° oder bei Einw. von Alkohol in roten „Hexachlor-o-chinobrenzcatechinäther" (Formel II) (Syst. No. 2766) über (J., C.).

[Formel I: Tetrachlor-oxy-phenyl–O–C(:CCl–CO)–ClC:CCl–CO, mit OH; Formel II: ringgeschlossener Äther mit zwei O-Brücken]

2.6-Dimethyläther des 1.3.4-Trichlor-cyclohexadien-(1.3)-triol-(2.6.6)-ons-(5), 3.5.6-Trichlor-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-monomethylacetal-(2) $C_8H_7O_4Cl_3$ = $ClC{<}^{CCl\text{---}C(O\cdot CH_3)}_{CO\cdot C(OH)(O\cdot CH_3)}{>}CCl$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt, wenn 1 g Tetrachlor-o-benzochinon mit 8—12 ccm Methylalkohol 6—8 Tage in verschlossener Flasche stehen bleibt (JACKSON, MC LAURIN, *Am.* **38**, 142). — Cremefarbige Platten (aus Benzol). F: 138—140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, schwer in Ligroin und heißem Wasser. — Geht beim Erwärmen mit starker Salzsäure oder mit $POCl_3$ in 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4) über. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat (s. u.).

2.6-Dimethyläther-6-acetat des 1.3.4-Trichlor-cyclohexadien-(1.3)-triol-(2.6.6)-ons-(5), Acetat des 3.5.6-Trichlor-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-monomethylacetals-(2) $C_{10}H_9O_5Cl_3$ = $ClC{<}^{CCl\text{---}C(O\cdot CH_3)}_{CO\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot CH_3)}{>}CCl$. *B.* Aus der vorhergehenden

[1]) β-Nitrosoresorcinmonoäthyläther $C_8H_9O_3N$ s. S. 232.

Verbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (JACKSON, MC LAURIN, *Am.* **38**, 144). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 149—150°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, löslich in heißem Äther, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Konz. Schwefelsäure gibt eine rote Lösung. Heiße Natronlauge gibt eine orangefarbige Lösung, aus der sich beim Abkühlen orangefarbige Nadeln ausscheiden. — Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht ein Phenylhydrazon.

3.5.6-Tribrom-4-[3.4.5.6-tetrabrom-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) („Heptabrom-o-chinohemibrenzcatechinäther") $C_{12}HO_4Br_7$ (Formel I). Zur Konstitution vgl. JACKSON, MC LAURIN, *Am.* **37**, 96. — *B.* Man läßt 1 g Tetrabrom-o-benzochinon mit einer Lösung von 0,5 g Aceton in 10 g Benzol 2 Wochen stehen (J., RUSSE, *Am.* **35**, 165;

I. [Strukturformel: Tetrabrom-oxy-phenyl–O–C(:CBr·CO)–C(Br):CBr–CO] II. [Strukturformel: Tetrabrom-phenylen-dioxy an C:CBr·CO·CO·CBr:C]

vgl. *B.* **38**, 420). — *Darst.* Aus Tetrabrom-o-benzochinon und gewöhnlichem (nicht getrocknetem) Toluol auf dem Wasserbade (J., MC L., *Am.* **38**, 172). — Gelbe viereckige Platten oder Prismen (aus Benzol). F: 244—245° (Zers.) (J., R., *Am.* **35**, 166). Löslich in heißem Benzol, Chloroform, Äther, unlöslich in Ligroin (J., R., *Am.* **35**, 166). — Geht leicht in „Hexabrom-o-chinobrenzcatechinäther" (Formel II) (Syst. No. 2766) über (J., R., *Am.* **35**, 166).

Verbindung $C_{24}O_7Br_{14} = (O:)_2C_6Br_3\cdot O\cdot C_6Br_4-O-C_6Br_4\cdot O\cdot C_6Br_3(:O)_2$. *B.* Durch Einw. von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure auf Tetrabrom-o-benzochinon in der Wärme (JACKSON, RUSSE, *Am.* **35**, 182). — Gelbe, an der Luft weiß werdende Nadeln (aus Benzol), weiße Krystalle (aus Äther oder Alkohol). Zersetzt sich bei 235—250°.

2.6-Dimethyläther des 1.3.4-Tribrom-cyclohexadien-(1.3)-triol-(2.6.6)-ons-(5), 3.5.6-Tribrom-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-monomethylacetal-(2) $C_8H_7O_4Br_3 = BrC{<}{CBr\text{——}C(O\cdot CH_3) \atop CO\cdot C(OH)(O\cdot CH_3)}{>}CBr$. *B.* Man kocht 1 Tl. Tetrabrom-o-benzochinon 1—2 Stdn. mit 10—12 Tln. Methylalkohol (JACKSON, FLINT, *Am.* **39**, 83). — Gelbe Platten (aus Benzol + Ligroin). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, schwer in Ligroin, heißem Wasser. Konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure lösen mit roter Farbe; wäßr. Natronlauge gibt eine dunkelorange Färbung. — Beim Erwärmen mit konz. Bromwasserstoffsäure entsteht 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzochinon-(1.4), beim Erwärmen mit konz. Salzsäure ein Gemisch von 3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzochinon-(1.4) mit 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4). Siedendes Essigsäureanhydrid erzeugt ein Acetat (s. u.).

2.6-Dimethyläther-6-acetat des 1.3.4-Tribrom-cyclohexadien-(1.3)-triol-(2.6.6)-ons-(5), Acetat des 3.5.6-Tribrom-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-monomethylacetals-(2) $C_{10}H_9O_5Br_3 = BrC{<}{CBr\text{————}C(O\cdot CH_3) \atop CO\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot CH_3)}{>}CBr$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (J., F., *Am.* **39**, 85). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 158°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin, Wasser. — Konz. Schwefelsäure löst mit roter Farbe; wäßr. Natronlauge zersetzt unter Bildung einer orangefarbigen Lösung. — Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin entsteht ein Phenylhydrazon.

3. ***Cyclohexadien-(1.4)-ol-(1)-dion-(3.6), 2-Oxy-benzochinon-(1.4), Oxychinon*** $C_6H_4O_3 = OC{<}{CH:C(OH) \atop CH\text{==}CH}{>}CO$. (Vgl. auch No. 2.)

Verbindung von 2-Oxy-benzochinon-(1.4) mit Oxyhydrochinon $C_{12}H_{10}O_6 = C_6H_3(:O)_2(OH) + C_6H_3(OH)_3$. *B.* Scheidet sich beim Eintröpfeln von starker Salpetersäure in eine kalte, mäßig verdünnte, wäßr. Lösung von Oxyhydrochinon aus (BARTH, SCHREDER, *M.* **5**, 595). — Dunkelgraublaue Krystalle.

2-Methoxy-benzochinon-(1.4), Methoxychinon $C_7H_6O_3 = OC{<}{CH=C(O\cdot CH_3) \atop CH\text{====}CH}{>}CO$.
B. Beim Eintröpfeln der Lösung von 1 Tl. schwefelsaurem o-Anisidin in ein Gemisch aus 7 Tln. $K_2Cr_2O_7$, 15 Tln. H_2SO_4 und 50 Tln. Wasser; man läßt 24 Stdn. stehen und schüttelt dann mit Äther aus (WILL, *B.* **21**, 605; vgl. MÜHLHÄUSER, *A.* **207**, 251). Beim Behandeln von salzsaurem 4-Amino-resorcin-dimethyläther (Syst. No. 1869) mit Chromsäuregemisch bei 0° (BECHHOLD, *B.* **22**, 2381). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 140° (W.). Sublimiert bei 80—90° in langen Nadeln (B.). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser (W.), schwer löslich in Ligroin (B.). Sehr leicht löslich in Alkalien (W.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen in Grün übergeht (B.). Der Geruch erinnert an Gewürznelken (B.), an Chinon (W.; M.).

2-Äthoxy-benzochinon-(1.4), Äthoxychinon $C_8H_8O_3 = OC\begin{matrix}\diagup CH:C(O\cdot C_2H_5) \diagdown \\ \diagdown CH{=\!=\!=}CH \diagup\end{matrix}CO$. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von 1 g salzsaurem 4-Amino-resorcin-diäthyläther (ca. 100 ccm Wasser auf 1 g Base) in Chromsäuregemisch bei 10—20° (WILL, PUKALL, *B.* **20**, 1132). Bei der Oxydation von salzsaurem 4-Amino-resorcin-3-äthyläther mit Natriumdichromat (KIETAIBL, *M.* **19**, 552; HENRICH, *B.* **35**, 4194). Aus salzsaurem 3′-Äthoxy-4′-amino-4-methyl-diphenylamin (Syst. No. 1854) in verd. Schwefelsäure mit überschüssigem $K_2Cr_2O_7$ (JACOBSON, HUBER, *A.* **369**, 14). — Sublimiert in gelben Nadeln von schwach aromatischem, chinonartigem Geruch (W., P.). F: 117° (W., P.), 117—119° (H.), 119—120° (J., H.). Mit Wasserdampf flüchtig (W., P.). Mäßig löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (W., P.). — Wird von SO_2 zu 1.4-Dioxy-2-äthoxy-benzol reduziert (W., P.).

2-Oxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **4-Oxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1)** bezw. **4-Nitroso-resorcin** $C_6H_5O_3N = OC\begin{matrix}\diagup CH{=}C(OH) \diagdown \\ \diagdown CH{=\!=}CH \diagup\end{matrix}C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C\begin{matrix}\diagup CH{-}CO \diagdown \\ \diagdown CH{=}CH \diagup\end{matrix}C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(OH)\cdot NO$. Zur Konstitution vgl. HENRICH, *B.* **35**, 4191. — *B.* Entsteht als Natriumsalz, wenn man zu einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Resorcin in 5—10 Tln. Alkohol 1 Mol.-Gew. Natronlauge und dann unter Abkühlen allmählich 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit fügt (FÈVRE, *Bl.* [2] **39**, 585; vgl. auch WALKER, *B.* **17**, 401). Neben 2.4-Dinitroso-resorcin und einem Farbstoff bei der Einw. von Natriumnitrit auf einen großen Überschuß von Resorcin in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure (BARBERIO, *G.* **37** II, 577). — *Darst.* Man versetzt die vermischten Lösungen von 33 g Resorcin in 90 ccm absol. Alkohol und von 24 g KOH in wenig absol. Alkohol in Kältemischung mit 39 g Isoamylnitrit, läßt 3—4 Stdn. in Eis stehen und wäscht das ausgeschiedene Kaliumsalz mit Alkohol und Äther; 50 g des Salzes rührt man mit Wasser zu einem dünnen Brei an und säuert unter sorgfältiger Kühlung mit 100 g 25%iger Schwefelsäure an (HEN.). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser) mit 1 H_2O, das bei 105° entweicht (FÈ.). Bräunt sich bei 112°, wird bei 148° ganz schwarz (FÈ.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in kaltem Wasser, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Benzol und CS_2 (FÈ.). Verhält sich wie eine einbasische Säure; die Salze werden durch CO_2 nur langsam zerlegt (FÈ.). Ferrosalze bewirken in neutralen Lösungen von Nitrosoresorcin eine intensiv grüne Färbung, welche auf Zusatz von Säuren verschwindet (FÈ.). Nitrosoresorcin färbt gebeizte Zeuge (v. KOSTANECKI, *B.* **20**, 3147). — Wasserstoffsuperoxyd oxydiert in alkal. Lösung zu 4-Nitro-resorcin (EHRLICH, *M.* **8**, 426; BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 106). Wird von nitrosen Gasen in Gegenwart von Äther in 2.4-Dinitro-resorcin, in Gegenwart von Alkohol in 2.4-Dinitroso-resorcin (Bd. VII, S. 885) übergeführt; mit Salpetersäure entsteht 2.4.6-Trinitro-resorcin (FÈ.). Wird von $SnCl_2$ und verd. Salzsäure zu 4-Amino-resorcin reduziert (HEN.; HEN., WAGNER, *B.* **35**, 4199; vgl. FÈ.). — Überführung von Nitrosoresorcin in Beizenfarbstoffe durch Erwärmen mit Salzsäure: POIRRIER, EHRMANN, *C.* **1906** II, 371; vgl. auch FÈ. Nitrosoresorcin kondensiert sich in Gegenwart von konz. Schwefelsäure mit Phenol (NIETZKI, DIETZE, MÄCKLER, *B.* **22**, 3035) oder mit Resorcin (FÈ.) zu Resorufin $C_{12}H_7O_3N$, dem als Leukoverbindung 2.7-Dioxy-phenoxazin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4251) entspricht. Beim Erwärmen eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. Nitrosoresorcin, 1 Mol.-Gew. Anilin, 2 Tln. Eisessig und 10 Tln. Alkohol auf 70° entsteht 2-Oxy-5-anilino-benzochinon-(1.4)-anil-(1) $C_{18}H_{14}O_2N_2$ (Syst. No. 1878) (FÈ.; vgl. O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 253). Überführung von Nitrosoresorcin in Beizenfarbstoffe durch Erwärmen mit Anilin und Salzsäure: POIRRIER, EHRMANN.

HO· [C₆H₃<NH, O>C₆H₃] ·OH

Salze. $NH_4C_6H_4O_3N + 2H_2O$. Roter, flockiger Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser (FÈ., *Bl.* [2] **39**, 587). — $NaC_6H_4O_3N$. *Darst.* Man mischt 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat und 1 Mol.-Gew. Resorcin in möglichst konz. alkoh. Lösung und gießt unter beständigem Rühren 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit hinzu (WALKER, *B.* **17**, 401). Rote Nadeln (aus Aceton) (FÈ.). — $KC_6H_4O_3N + H_2O$. Prismen (aus Alkohol); scheidet sich aus der Lösung in Aceton als gelbes Pulver ab. Sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther (FÈ.). — $AgC_6H_4O_3N$. Braune Nadeln (FÈ.). — $Pb(C_6H_4O_3N)_2$. Roter amorpher Niederschlag (FÈ.).

2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **4-Nitroso-brenzcatechin-2-methyläther, 5-Nitroso-guajacol** $C_7H_7O_3N = HO\cdot N:C\begin{matrix}\diagup CH:C(O\cdot CH_3) \diagdown \\ \diagdown CH{=\!=\!=}CH \diagup\end{matrix}CO$ bezw. $ON\cdot C_6H_3(OCH_3)\cdot OH$. *B.* Entsteht als Natriumsalz bei der Einw. von Äthylnitrit auf Guajacol (Bd. VI, S. 768) in Methylalkohol bei Gegenwart von Natriummethylat (RUPE, *B.* **30**, 2444) oder bei Einw. von Isoamylnitrit auf Guajacol in Alkohol bei Gegenwart alkoh. Natriumäthylatlösung (BRIDGE, MORGAN, *Am.* **22**, 486); man zerlegt das Natriumsalz mit Salzsäure (R.; BR., M.).

Aus Guajacol in alkoh. Lösung mit Eisessig und Kaliumnitrit bei 0° (PFOB, *M.* **18**, 469). Aus Nitroso-o-anisidin (S. 237) oder Nitroso-N-methyl-o-anisidin (S. 237) beim Kochen mit Natronlauge (BEST, *A.* **255**, 184). — Gelbe Täfelchen (aus Essigester). Monoklin-prismatisch (BECKENKAMP, THESMAR, *B.* **34**, 2445; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 103). Bräunt sich bei 150°, zersetzt sich bei 165° (R.). Leicht löslich in Alkohol (BEST) und Chloroform (P.), etwas schwerer in Äther und Benzol (P.), sehr wenig in Wasser (BEST; P.). — Wird von Ferricyankalium in alkal. Lösung zu 4-Nitro-brenzcatechin-2-methyläther (Bd. VI, S. 788) oxydiert (R.). Beim Vermischen mit eiskalter farbloser Salpetersäure (D: 1,45) entsteht 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther (Bd. VI, S. 791) (R.). Wird von $SnCl_2$ und Salzsäure zu 4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther (Syst. No. 1869) reduziert (R.). Gibt beim Erwärmen mit Salmiak und Ammoniumacetat unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniumcarbonat Nitroso-o-anisidin (S. 237) (BEST). Liefert mit Phenyl-β-naphthyl-amin und etwas konz. Salzsäure in Alkohol Methoxy-isorosindon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3541) (O. FISCHER, RÖMER, *B.* **40**, 3407). — **Natriumsalz.** Rote Krystalle; fällt aus einer äther. Lösung von Nitrosoguajacol auf Zusatz von alkoh. Natronlauge oder Natriumäthylat als rote Masse, deren Farbe rasch in hellgrün übergeht (BEST). — **Kaliumsalz** $KC_7H_6O_3N$. *B.* Aus einer konz. alkoh. Lösung von Nitrosoguajacol durch alkoh. Kali (P.). Purpurrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser mit hellroter Farbe, sehr wenig in Alkohol. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Verpuffung. Gibt mit $HgCl_2$ einen orangeroten Niederschlag.

[Formel: $CH_3\cdot O\cdot$, $O:$, N, N, C_6H_5]

2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(4)-methyläther $C_8H_9O_3N$ = $CH_3\cdot O\cdot N:C<\substack{CH=C(O\cdot CH_3)\\CH=\!=\!=CH}>CO$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) und Methyljodid in Äther bei 100° (PFOB, *M.* **18**, 477). — Gelblichweiße Krystalle. F: 105—106° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. — Zinnchlorür führt in 4-Amino-brenzcatechin-2-methyläther über.

2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(4)-acetat $C_9H_9O_4N$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot N:C<\substack{CH=C(O\cdot CH_3)\\CH=\!=\!=CH}>CO$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) und Essigsäureanhydrid bei Siedetemperatur (PFOB, *M.* **18**, 472). — Krystallbüschel. F: 156° bis 158° (unkorr.) (Zers.).

2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **4-Nitroso-resorcin-3-methyläther**[1]) $C_7H_7O_3N$ = $OC<\substack{CH=C(O\cdot CH_3)\\CH=\!=\!=CH}>C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(OCH_3)\cdot NO$. *B.* Durch Behandlung von Resorcinmonomethyläther in alkoh.-essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit bei 0°, neben 4-Nitroso-resorcin-1-methyläther (S. 232), der beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Benzol in Lösung geht (HENRICH, RHODIUS, *B.* **35**, 1484). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). Färbt sich bei 160—170° dunkler und zersetzt sich dann. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Essigester, unlöslich in kaltem Benzol, Ligroin, Äther, CS_2. — Liefert bei der Reduktion 4-Amino-resorcin-3-methyläther. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

2-Äthoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **4-Nitroso-brenzcatechin-2-äthyläther** $C_8H_9O_3N$ = $HO\cdot N:C<\substack{CH=C(O\cdot C_2H_5)\\CH=\!=\!=CH}>CO$ bezw. $ON\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Aus Brenzcatechinmonoäthyläther, Eisessig und Kaliumnitrit (PFOB, *M.* **18**, 479). — Stark lichtbrechende Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Benzol. Löslich in Alkalien mit feurigroter Farbe. — **Kaliumsalz.** Grüne Krystalle.

2-Äthoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **4-Nitroso-resorcin-3-äthyläther**[2]) $C_8H_9O_3N$ = $OC<\substack{CH=C(O\cdot C_2H_5)\\CH=\!=\!=CH}>C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure auf eine Lösung von Resorcindiäthyläther in verd. Essigsäure (ARONHEIM, *B.* **12**, 31). Neben x-Nitroso-resorcindiäthyläther (Bd. VI, S. 823) beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ in eine Eisessiglösung von Resorcindiäthyläther, die mit HCl gesättigt worden ist (KRAUS, *M.* **12**, 371). Bei der Einw. von $NaNO_2$ auf Resorcinmonoäthyläther in alkoh.-essigsaurer Lösung, neben anderen Produkten (KIETAIBL, *M.* **19**, 548). — *Darst.* Eine Lösung von 1 Tl. Resorcindiäthyläther und 1 Tl. Isoamylnitrit in 5 Tln. Alkohol wird mit 10 Tln. einer eiskalten Mischung gleicher Volume Alkohol und

---

[1]) 4-Nitroso-resorcin-1-methyläther $C_7H_7O_3N$ s. S. 232.

[2]) 4-Nitroso-resorcin-1-äthyläther $C_8H_9O_3N$ s. S. 232.

rauchender Salzsäure vermischt (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* 1, 896). — Mattgelbe Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Wird bei 160—170° dunkel (KIE.). Löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (KR.), sehr wenig löslich in Äther und Benzol (KIE.). — Beim Einleiten von salpetriger Säure in die äther. Suspension des 4-Nitroso-resorcin-3-äthyläthers entsteht 4-Nitro-resorcin-3-äthyläther (W., B.). 4-Nitroso-resorcin-3-äthyläther liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-resorcin-3-äthyläther (KIE.). — $NaC_8H_8O_3N$. Graugrüne Krusten. Die wäßr. Lösung gibt mit $AgNO_3$ einen orangegelben, lichtempfindlichen Niederschlag, mit $HgCl_2$ eine kirschrote Fällung (KIE.).

2-Oxy-benzochinon-(1.4)-imid-(4)-oxim-(1) bezw. **4-Amino-benzochinon-(1.2)-oxim-(1)** bezw. **6-Nitroso-3-amino-phenol** $C_6H_6O_2N_2 = HN:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=C(OH)}{CH=\!=\!=CH}>C:NOH$ bezw. $H_2N\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH-CO}{CH=CH}>C:N\cdot OH$ bezw. $H_2N\cdot C_6H_3(OH)\cdot NO$. *B.* Man versetzt eine eiskalte Lösung von 3-Acetamino-phenol in Salzsäure mit Natriumnitrit und verseift die ausgeschiedene Nitrosoverbindung mit Natronlauge (LEONHARDT & Co., D. R. P. 86068; *Frdl.* 4, 111). — Rote Krystallmasse. — Verwendung für blaue, basische Oxazinfarbstoffe durch Kondensation mit m- oder p-Diaminen: L. & Co., D. R. P. 86966; *Frdl.* **4**, **475**; für blauviolette, basische Farbstoffe durch Kondensation mit salzsaurem α-Naphthylamin oder dessen Alkylderivaten: L. & Co., D. R. P. 84668; *Frdl.* **4**, 477.

2-Oxy-benzochinon-(1.4)-äthylimid-(4)-oxim-(1) bezw. **4-Äthyl-amino-benzochinon-(1.2)-oxim-(1)** bezw. **6-Nitroso-3-äthylamino-phenol** $C_8H_{10}O_2N_2 = C_2H_5\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=C(OH)}{CH=\!=\!=CH}>C:N\cdot OH$ bezw. $C_2H_5\cdot NH\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH-CO}{CH=CH}>C:N\cdot OH$ bezw. $C_2H_5\cdot NH-C_6H_3(OH)\cdot NO$. Überführung in einen blaugrünen beizenfärbenden Farbstoff durch Erhitzen mit einem Reduktionsmittel in saurer Lösung: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 127425; *C.* **1902** I, 236.

2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-imid-(1)-oxim-(4) bezw. **5-Nitroso-2-amino-anisol, Nitroso-o-anisidin** $C_7H_8O_2N_2 = HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=C(O\cdot CH_3)}{CH=\!=\!=CH}>C:NH$ bezw. $ON\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. 4-Nitroso-brenzcatechin-2-methyläther (S. 235) mit 5 Tln. Salmiak und 10 Tln. Ammoniumacetat unter zeitweiligem Zusatz von Ammoniumcarbonat auf dem Wasserbade (BEST, *A.* **255**, 186). — Grüne Krystallle (aus Benzol oder Äther). F: 107°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Wasser. Leicht löslich in Säuren. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge wieder 4-Nitroso-brenzcatechin-2-methyläther.

2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-methylimid-(1)-oxim-(4) bezw. **5-Nitroso-2-methylamino-anisol, Nitroso-N-methyl-o-anisidin** $C_8H_{10}O_2N_2 = HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH=C(O\cdot CH_3)}{CH=\!=\!=CH}>C:N\cdot CH_3$ bezw. $ON\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot NH\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt eine absol.-alkoh. Lösung des Nitrosamins aus N-Methyl-o-anisidin unter Eiskühlung mit 1 Tl. alkoh. Salzsäure (bei 0° gesättigt) und behandelt das entstandene salzsaure Salz mit Ammoniak (BEST, *A.* **255**, 178). — Blätter von grasgrüner Farbe (aus Äther), von stahlblauer Farbe (aus Benzol). F: 110°. Leicht löslich in Methylalkohol, Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol, sehr schwer in Ligroin. — Liefert in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit 5-Nitro-2-nitrosomethylamino-anisol (Syst. No. 1838). Bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure entsteht 5-Amino-2-methylamino-anisol. Das salzsaure Salz wird beim Kochen mit verd. Natronlauge in 4-Nitroso-brenzcatechin-2-methyläther (S. 235) und Methylamin gespalten. Beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin resultiert Azophenin (Syst. No. 1874). Mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol entsteht 2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-dioxim. — $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$. Gelbgrüne Nadeln oder Blätter. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $2\,C_8H_{10}O_2N_2 + 2\,HCl + PtCl_4$. Brauner Niederschlag.

2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-dioxim $C_7H_8O_3N_2 = HO\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(O\cdot CH_3)}{CH=\!=\!=CH}>C:N\cdot OH$. *B.* Aus 2 Tln. 2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-methylimid-(1)-oxim-(4) (Nitroso-N-methyl-o-anisidin) und 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (BEST, *A.* **255**, 187). Aus 2 Tln. 2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) (4-Nitroso-brenzcatechin-2-methyläther) und 1 Tl. salzsaurem Hydroxylamin (PFOB, *M.* **18**, 473). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter

Zersetzung bei 250° (B.; P.). Löslich in Äther (B.; P.). Leicht löslich in Alkalien (B.; P.). — Kaliumferricyanid oxydiert zu „2.5-Dinitroso-anisol" (s. u.) (B.).

„2.5-Dinitroso-anisol" $C_7H_6O_3N_2$ = $\overline{O\cdot N:C_6H_3(O\cdot CH_3):N\cdot O}$ (?). *B.* Durch Oxydation einer alkal. Lösung von 2-Methoxy-benzochinon-(1.4)-dioxim (s. o.) mit Kaliumferricyanid in der Kälte (BEST, *A.* **255**, 187). — Goldgelber Niederschlag. F: 94—96° (Zers.). Etwas löslich in Xylol und Eisessig, sonst fast unlöslich. — Wird von Kaliumferricyanid in der Wärme zu 2.5-Dinitro-anisol (Bd. VI, S. 256) oxydiert.

3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4), Trichlor-oxy-chinon $C_6HO_3Cl_3$ = $OC{<}{CCl:C(OH) \atop CCl=CCl}{>}CO$. *B.* Man kocht den 1.3.3.6-Tetramethyläther des 2.4.5-Trichlor-cyclohexadien-(1.4)-pentols-(1.3.3.6.6) (S. 239) mit Eisessig und etwas konz. Salzsäure (ZINCKE, SCHAUM, *B.* **27**, 556; Z., BROEG, *A.* **363**, 245). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 3.5.6-Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4) mit konz. Salzsäure (Z., SCH., *B.* **27**, 555). Aus 3.5.6-Trichlor-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-monomethylacetal-(2) beim Erwärmen mit starker Salzsäure oder mit $POCl_3$ (JACKSON, MC LAURIN, *Am.* **38**, 146). Bei der Einw. von Alkoholen auf Tetrachlor-benzochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 602) (J., MC L., *Am.* **38**, 137). — Gelbe Krystalle. F: 194° (Z., SCH.; Z., BR.), 198° (J., MC L.). Krystallisiert aus eisessighaltigem Äther in orangeroten Prismen, die langsam beim Liegen, rasch beim Erwärmen in die gelben Krystalle übergehen (Z., SCH.). Beide Formen sind leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig, schwer in Benzin (Z., SCH.). Löst sich mit tiefvioletter Farbe in Wasser; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Mineralsäuren (Z., SCH.). — Gibt bei der Reduktion mit schwefliger Säure Trichloroxyhydrochinon (Bd. VI, S. 1089) (Z., SCH.). Liefert beim Erwärmen mit Alkalien Chloranilsäure (Z., SCH.). Geht bei 6 Monate langem Stehen mit Methylalkohol und etwas Salzsäure in „Hexachlor-o-chinomono-methylhemiacetalbrenzcatechinäther" von nebenstehender Formel (Syst. No. 2766) über (J., MC L., *Am.* **38**, 155). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat (s. u.) (J., MC L.).

[Formel: $C_6Cl_4{<}{O \atop O}{>}$ C=CCl—CO / C=CCl—C(OH)(O·CH₃)]

3.5.6-Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4) $C_7H_3O_3Cl_3$ = $OC{<}{CCl:C(O\cdot CH_3) \atop CCl=CCl}{>}CO$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 228. — *B.* Bei vorsichtiger Oxydation von Trichlor-oxyhydrochinon-2.4-dimethyläther (Bd. VI, S. 1089), verteilt in Eisessig, mit Salpetersäure (D: 1,4) (Z., SCHAUM, *B.* **27**, 555). — Tiefrote Blättchen (aus Benzol + Benzin). F: 93—94° (Z., SCH.). Leicht löslich, außer in Benzin (Z., SCH.). — Liefert bei der Reduktion mit wäßr. schwefliger Säure in der Kälte den 2-Methyläther des Trichloroxyhydrochinons (Z., SCH.). Bei Zusatz von konz. Salzsäure zu der Lösung in Eisessig entsteht 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4) (Z., SCH.).

3.5.6-Trichlor-2-acetoxy-benzochinon-(1.4) $C_8H_3O_4Cl_3$ = $OC{<}{CCl:C(O\cdot CO\cdot CH_3) \atop CCl=CCl}{>}CO$. *B.* Aus 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (JACKSON, MC LAURIN, *Am.* **38**, 147). — Rautenförmige, messinggelbe Platten (aus Benzol + Ligroin). F: 127°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, löslich in Alkohol, Benzol, schwer löslich in Ligroin, Wasser. — Die wäßr. Lösung ist purpurrot gefärbt.

β-{[2.4.5-Trichlor-3.6-dioxo-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)]-oxy}-crotonsäure-äthylester $C_{12}H_9O_5Cl_3$ = $ClC{<}{CCl\cdot CO \atop CO\cdot CCl}{>}C\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder **α-[2.4.5-Trichlor-3.6-dioxo-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)]-acetessigsäure-äthylester** $ClC{<}{CCl\cdot CO \atop CO\cdot CCl}{>}C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 1337.

3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dimethylacetal-(4) $C_8H_7O_4Cl_3$ = $(CH_3\cdot O)_2C{<}{CCl:C(OH) \atop CCl=CCl}{>}CO$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 228. — *B.* Beim Erwärmen des 3.5.6-Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-dimethylacetals-(4) oder des 3.5.6-Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-monomethylacetals-(1)-dimethylacetals-(4) (S. 239) mit verd. Natronlauge (Z., SCHAUM, *B.* **27**, 553, 558). — Krystallisiert (aus Benzol) in benzolhaltigen Nadeln. F: 159—160° (Z., SCH.). Sehr schwer löslich in Benzin, leicht in Alkohol, Eisessig und Äther (Z., SCH.). — Gibt beim Erwärmen mit Zinkstaub in alkal. Lösung den 4-Methyläther des Trichloroxyhydrochinons (Bd. VI, S. 1089) (Z., SCH.). Beim Kochen mit Wasser oder verd. Säuren entsteht 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4) (Z., SCH.). — $Ba(C_8H_6O_4Cl_3)_2 + 2H_2O$. Goldgelbe Täfelchen. Leicht löslich in Wasser (Z., SCH.).

3.5.6-Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-dimethylacetal-(4) $C_9H_9O_4Cl_3$ = $(CH_3\cdot O)_2C<\begin{smallmatrix}CCl:C(O\cdot CH_3)\\CCl{=\!=}CCl\end{smallmatrix}>CO$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 228. — *B.* Beim Erhitzen des 3.5.6-Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-monomethylacetals-(1)-dimethylacetals-(4) (s. u.) mit Aceton, Methylalkohol oder Eisessig (Z., SCHAUM, *B.* **27**, 553) oder besser für sich auf 150—160° (Z., B.; vgl. Z., SCH.). — Derbe gelbe Tafeln (aus Benzol-Benzin). F: 78° (Z., SCH.; Z., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol, schwer in Ligroin (Z., SCH.; Z., B.). — Reduktionsmittel ($SnCl_2$, Alkalisulfit) erzeugen Trichloroxyhydrochinon-2.4-dimethyläther (Bd. VI, S. 1089) (Z., SCH.). Durch Erwärmen mit verd. Natronlauge erhält man 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dimethylacetal-(4) (Z., SCH.). Beim Zusatz von etwas Natronlauge zu der methylalkoholischen Lösung von 3.5.6-Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-dimethylacetal-(4) entsteht 3.5.6-Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-monomethylacetal-(1)-dimethylacetal-(4) (Z., SCH.; Z., B.).

3.5.6-Trichlor-2-acetoxy-benzochinon-(1.4)-dimethylacetal-(4) $C_{10}H_9O_5Cl_3$ = $(CH_3\cdot O)_2C<\begin{smallmatrix}CCl:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\\CCl{=\!=}CCl\end{smallmatrix}>CO$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 228. — *B.* Aus 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dimethylacetal-(4) mit Essigsäureanhydrid (Z., SCH., *B.* **27**, 559). — Prismen oder Tafeln (aus Benzin). F: 91°.

1.3.3.6-Tetramethyläther des 2.4.5-Trichlor-cyclohexadien-(1.4)-pentols-(1.3.3.6.6), 3.5.6-Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-monomethylacetal-(1)-dimethylacetal-(4) $C_{10}H_{13}O_5Cl_3 = (CH_3\cdot O)_2C<\begin{smallmatrix}CCl:C(O\cdot CH_3)\\CCl{=\!=}CCl\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 228. — *B.* Man fügt zu einer eiskalten Lösung von 30 g α- oder β-Heptachlorcyclohexenon (Bd. VII, S. 51, 52) [oder von 1.2.4.5.6.6-Hexachlorcyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Bd. VII, S. 144)] in 60 g Methylalkohol allmählich eine Lösung von 11 g Natrium in 100 g Methylalkohol; man versetzt die kalt gehaltene Lösung nach einiger Zeit mit 300 g Eiswasser, filtriert in eiskalte Salzsäure und entzieht dem entstandenen Niederschlage das beigemengte Pentachlorphenol durch Äther (Z., SCHAUM, *B.* **27**, 551). Man läßt Heptachlor-5-oxo-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd $ClC<\begin{smallmatrix}CO\cdot CCl_2\\CCl\cdot CCl_2\end{smallmatrix}>CCl\cdot CHO$ (Bd. VII, S. 577) oder Heptachlor-5-oxy-5-methoxy-Δ^3-tetrahydro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 577) mit methylalkoholischem Natriummethylat anfangs bei —12°, dann bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen (Z., B., *A.* **363**, 242). — Farblose Nadeln oder Tafeln (aus Benzol-Benzin). Schmelzpunkt verschieden nach Art des Erhitzens, bei schnellem Erhitzen 150—152° (Z., B.). Schwer löslich in Äther, Benzin und Benzol, leicht in Aceton und Eisessig (Z., SCH.; Z., B.). Löslich in Alkalien (Z., SCH.). — Zerfällt beim Erhitzen für sich auf 150—160° oder mit Lösungsmitteln (Aceton, Methylalkohol, Eisessig) in 3.5.6-Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-dimethylacetal-(4) und Methylalkohol (Z., SCH.; Z., B.). Beim Kochen mit Eisessig und etwas konz. Salzsäure entsteht 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4) (Z., SCH.; Z., B.). Beim Erhitzen mit Eisessig und $SnCl_2$ entsteht Trichlor-oxyhydrochinon-2.4-dimethyläther (Bd. VI, S. 1089) (Z., SCH.; Z., B.). Beim Erhitzen mit Eisessig und $NaHSO_3$-Lösung erhält man Trichloroxyhydrochinon, dessen 2.4-Dimethyläther und 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dimethylacetal-(4) (Z., SCH.). Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge resultiert 3.5.6-Trichlor-2-oxy-benzochinon-(1.4)-dimethylacetal-(4) (Z., SCH.). — $AgC_{10}H_{12}O_5Cl_3$. Amorph, gelblichweiß (Z., B.).

1.3.3-Trimethyläther-6-äthyläther des 2.4.5-Trichlor-cyclohexadien-(1.4)-pentols-(1.3.3.6.6), 3.5.6-Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-dimethylacetal-(4)-monoäthylacetal-(1) $C_{11}H_{15}O_5Cl_3 = (CH_3\cdot O)_2C<\begin{smallmatrix}CCl:C(O\cdot CH_3)\\CCl{=\!=}CCl\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 228. — *B.* Man versetzt eine alkoh. Lösung von 3.5.6-Trichlor-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-dimethylacetal-(4) mit einigen Tropfen Natronlauge (Z., SCHAUM, *B.* **27**, 553). — Nadeln. Schmilzt bei 140° unter Zersetzung.

3.5-Dibrom-2-oxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **2.6-Dibrom-4-nitroso-resorcin** $C_6H_3O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Man löst 1 Tl. 4-Nitroso-resorcin (S. 235) in 100 bis 120 Tln. heißem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol und fügt, sobald die Temperatur auf 40° gesunken ist, etwas mehr als die theoretische Menge 5 %iges Bromwasser hinzu (FÈVRE, *Bl.* [2] **39**, 590). — Gelbliche Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Bräunt sich bei 138° und zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, wenig in kaltem Wasser, Äther und Essigsäure, unlöslich in Benzol, $CHCl_3$ und CS_2. — Wird von alkoh. Kali nicht verändert. Wird von Salpetersäure in 2-Brom-4.6-dinitro-resorcin umgewandelt. Gibt mit Ferrosalzen eine grüne Färbung.

$OC<\begin{smallmatrix}CBr:C(OH)\\CBr{=\!=}CH\end{smallmatrix}>C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H(Br)_2(OH)\cdot NO$ (Ring mit Br, OH oben; Br unten)

3.5.6-Tribrom-2-oxy-benzochinon-(1.4), Tribrom-oxy-chinon $C_6HO_3Br_3$ = $OC<\substack{CBr:C(OH)\\CBr=\!=CBr}>CO$. *B.* Beim Zusammenreiben von Oxyhydrochinon mit überschüssigem Brom (BARTH, SCHREDER, *M.* **5**, 593). Durch Verreiben von x-Nitro-oxyhydrochinon (Bd. VI, S. 1091) mit Brom (THIELE, JÄGER, *B.* **34**, 2839). Aus 3.5.6-Tribrom-4-methoxy-benzochinon-(1.2)-monomethylacetal-(2) (S. **234**) beim Erwärmen mit konz. wäßr. Bromwasserstoffsäure (JACKSON, FLINT, *Am.* **39**, 86). — Rote, an der Luft sich purpurn färbende Platten. F: 205° (JA., F.), 206—207° (B., SCH.), 210° (TH., JÄ.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Ligroin; löslich in konz. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure (JA., F.). Natronlauge löst unter Bildung einer grünen, beim Erwärmen sich durch Bildung von Chloranilsäure purpurn färbenden Lösung (JA., F.).

3-Nitro-2-oxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **4-Nitroso-2-nitro-resorcin** $C_6H_4O_5N_2 = OC<\substack{C(NO_2):C(OH)\\CH=\!=\!=CH}>C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(NO_2)(OH)\cdot NO$. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-resorcin, 1 Mol.-Gew. 10%iger Natronlauge und 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in kalte verd. Schwefelsäure (DE LA HARPE, REVERDIN, *B.* **21**, 1405). — Nadeln (aus Alkohol). Verpufft heftig oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Säuren und Alkalien, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und $CHCl_3$. Die wäßr. Lösung wird durch $FeSO_4$ intensiv grün gefärbt. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 2.4-Diamino-resorcin. Ein Gemisch von 4-Nitroso-2-nitro-resorcin mit Resorcin gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung, die allmählich durch Blau in Schmutzigviolett übergeht.

5-Nitro-2-methoxy-benzochinon-(1.4)-diazid-(1) $C_7H_5O_4N_3 = O_2N\cdot C_6H_2(:O)(O\cdot CH_3)(N_2)$ s. 6-Nitro-4-diazo-resorcin-3-methyläther, Syst. No. 2199.

Thioschwefelsäure-S-[3.6-dioxo-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)]-ester („Benzochinon-(1.4)-thiosulfonsäure-(2)", „Chinonthiosulfonsäure") $C_6H_4O_5S_2 = C_6H_3(:O)_2\cdot S\cdot SO_3H$. *B.* Durch Oxydation der „Hydrochinonthiosulfonsäure" (Bd. VI, S. 1092) mit Chromsäuregemisch (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). — Kaliumsalz. Gelbrote Krystalle.

Thioschwefelsäure-S-[2.4-dichlor-3.6-dioxo-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)]-ester, („3.5-Dichlor-benzochinon-(1.4)-thiosulfonsäure-(2)", „3.5-Dichlor-chinonthiosulfonsäure-(2)") $C_6H_2O_5Cl_2S_2 = C_6HCl_2(:O)_2\cdot S\cdot SO_3H$. *B.* Durch Oxydation der „Dichlorhydrochinon-thiosulfonsäure" (Bd. VI, S. 1092) mit Chromsäure und Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen. In kaltem Wasser ziemlich schwer löslich.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_3$.

1. ***2.3-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.3-Dioxy-benzaldehyd*** $C_7H_6O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Salicylaldehyd durch Einw. von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisenammoniumalaun, neben Resorcylaldehyd (S. 241) (SOMMER, D. R. P. 155731; *C.* **1904** II, 1631). — Flüssig. Kp_{22}: 160—170°.

2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 3-Methoxy-salicylaldehyd $C_8H_8O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Vanillin als Hauptprodukt durch Einw. von Chloroform und alkoh. Kali auf Guajacol (TRAUB, D. R. P. 80195; *Frdl.* **4**, 1287). — *Darst.* Man kocht 6 Stdn. 5 g Guajacol mit 40 g Chloroform, 600 ccm Wasser und 36 g NaOH. Man säuert an, schüttelt mit Äther aus, schüttelt die äther. Lösung mit Natriumdisulfitlösung und behandelt letztere Lösung mit H_2SO_4 und Äther. Dieser hinterläßt beim Verdunsten das Gemenge der beiden Aldehyde. Es wird mit überhitztem Wasserdampf destilliert, wobei sich zunächst nur 3-Methoxy-salicylaldehyd verflüchtigt (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2021). — Flüssig. Der Geruch erinnert deutlich an den des Salicylaldehyds (TI., K.). Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 264—268° (TI., K.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (TI., K.). Löst sich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien (TI., K.). Färbt die Haut gelb (TI., K.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, mit einem Stich ins Violette (TI., K.). — Ammoniumsalz. Gelb, amorph. Schwer löslich in Alkohol (TI., K.). — Kaliumsalz. Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol) (TI., K.).

2. ***2.4-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.4-Dioxy-benzaldehyd, Resorcylaldehyd*** $C_7H_6O_3$, s. nebenst. Formel. Diese Stellungsbezeichnung gilt auch für die von „Resorcylaldehyd" abgeleiteten Namen. — *B.* Entsteht neben Resorcindialdehyd $(HO)_2C_6H_2(CHO)_2$ (Syst. No. 799) beim Erwärmen einer Lösung von 5 Tln. Resorcin und 80 Tln. NaOH in 500 bis 600 Tln. Wasser mit 80 Tln. allmählich zugesetzten Chloroforms (TIEMANN, LEWY, *B.* **10**, 2212). Man sättigt eine Suspension von 21 g ätherfeuchtem Knallquecksilber in einer Lösung von 10 g Resorcin in 80 ccm absol. Äther in Kältemischung mit HCl, läßt über Nacht stehen, gießt in 300 ccm Eiswasser, äthert das entstandene Resorcylaldoxim aus und fällt es aus der konz. getrockneten äther. Lösung durch Einleiten von HCl als salzsaures Salz wieder aus. Man zerlegt das Oxim durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1443; ZIEGLER, D. R. P. 114195; *C.* **1900** II, 995). Durch Eintragen von Gußeisenspänen und salzsäurehaltiger Formaldehydlösung in eine wäßr. Lösung von nitrobenzolsulfonsaurem Natrium und Resorcin, Spaltung des nach 24-stdg. Stehen abgeschiedenen (eisenhaltigen) Reaktionsproduktes durch Erhitzen mit sehr verd. Natronlauge und Ausfällen der Bleiverbindung des Resorcylaldehyds mittels Bleizuckerlösung; man zerlegt die Bleiverbindung durch Erwärmen mit verd. Säure (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Neben 2.3-Dioxy-benzaldehyd (S. 240) aus Salicylaldehyd durch Einw. von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisenammoniumalaun (SOMMER, D. R. P. 155731; *C.* **1904** II, 1631). — *Darst.* Durch Sättigen einer Lösung von 10 g Resorcin und 5 ccm wasserfreier Blausäure in 30 g absol. Äther mit HCl und Behandeln des ausgeschiedenen salzsauren Resorcylaldimids mit 40 g siedendem Wasser (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 278; BAYER & Co., D. R. P. 106508; *C.* **1900** I, 742; vgl. GA., BERCHELMANN, *B.* **31**, 1768). Man löst 22 g Resorcin und 24,2 g Formanilid in Äther und versetzt mit 10,2 g $POCl_3$. Nach ca. 12-stdg. Stehen kocht man das Reaktionsgemisch mit ca. 20 Tln. (vom Gewichte des Resorcins) 3%-iger Natronlauge, bis kein Anilin mehr abdestilliert, säuert mit Schwefelsäure an und äthert den Resorcylaldehyd aus (DIMROTH, ZÖPPRITZ, *B.* **35**, 995). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 134—135° (T., L.), 135—136° (ZI.). Kp_{22}: 220—228° (So.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Benzol (T., L.). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ rotbraun gefärbt (T., L.). — Zerfällt an feuchter Luft allmählich zu einem roten, amorphen, in Äther unlöslichen Pulver (T., L.). Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt im Luftstrome geringe Mengen Ameisensäure ab (VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **42**, 1603). Gibt bei der Oxydation mit H_2O_2 in Natronlauge Oxyhydrochinon (DAKIN, *Am.* **42**, 492). Höchst unbeständig; wird durch Säuren und Alkalien leicht verändert (T., L.). Liefert beim Schmelzen mit Kali Resorcin und Kaliumcarbonat (T., L.). Wird von wasserentziehenden Mitteln (H_2SO_4, P_2O_5, Acetylchlorid) in einen roten Farbstoff verwandelt (T., L.). Gibt mit $NaHSO_3$ ein leicht lösliches Additionsprodukt (T., L.). Liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. KOH und überschüssigem Methyljodid 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd neben 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd (T., PARRISIUS, *B.* **13**, 2370, 2372). Reagiert mit Acetophenon beim Einleiten von HCl zu 7-Oxy-2-phenyl-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2406) (DECKER, VON FELLENBERG, *B.* **40**, 3817; *A.* **364**, 37). Durch Kochen von Resorcylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man 7-Acetoxy-cumarin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2511) (T., L.). Resorcylaldehyd bildet in wäßr. Lösung mit salzsaurem Anilin sofort salzsaures N-[2.4.α-Trioxy-benzyl]-anilin $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5 + HCl$ (Syst. No. 1604) (DI., ZÖ.). Kondensiert sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von Salzsäure zu 2.4-Dioxy-4'.4''-bis-[dimethylamino]-triphenylmethan (V., K.).

4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyd, Resorcylaldehyd-2-methyläther $C_8H_8O_3 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Entsteht in großer Menge neben 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd und zwei isomeren Resorcindialdehydmonomethyläthern $CH_3 \cdot O \cdot (HO)C_6H_2(CHO)_2$ (F: 179° und 88—89°) (Syst. No. 799) beim Behandeln des Resorcinmonomethyläthers mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2366). Durch Einw. von Formaldehyd auf Resorcinmonomethyläther in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminsulfonsäure und Spaltung des Reaktionsproduktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). — *Darst.* Durch 4-stdg. Einleiten von HCl in ein auf 35—40° erwärmtes Gemisch von 20 g Resorcinmonomethyläther, 20 g wasserfreier Blausäure und 40 g Benzol, welches in einer Kältemischung mit 30 g $AlCl_3$ versetzt wurde, und darauf folgende Zersetzung durch Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser (GATTERMANN, BERCHELMANN, *B.* **31**, 1767; BAYER & Co., D. R. P. 101333; *C.* **1899** I, 960; GA., *A.* **357**, 346). — Nadeln (aus Wasser), glänzende Blättchen (aus Benzol). Hat nur schwachen Geruch (T., P.). F: 153° (T., P.). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig (T., P.). Wenig löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin, mehr bei Siedetemperatur, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (T., P.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid nur schwach violett gefärbt (T., P.). Färbt sich nicht mit Alkalien oder Ammoniak (T., P.).

Reduziert nur langsam FEHLINGsche Lösung in der Hitze (T., P.). Gibt mit Bleiacetat oder $AgNO_3$ erst auf Zusatz von Ammoniak weiße krystallinische Niederschläge (T., P.). Das Silbersalz schwärzt sich nicht bei kurzem Kochen mit Wasser (T., P.).

2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd, Resorcylaldehyd-4-methyläther, 4-Methoxy-salicylaldehyd $C_8H_8O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CHO$. *V.* In der Wurzel einer Chlorocodonart (wahrscheinlich von Chlorocodon Whiteii) (GOULDING, PELLY, *C.* **1908** II, 159; FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 881). — *B.* In geringer Menge neben 4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyd (S. 241) und 2 isomeren Resorcindialdehyd-monomethyläthern (F: 179° und 88—89°) (Syst. No. 799) durch Einw. von Chloroform und Natronlauge auf Resorcinmonomethyläther (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2366). In größerer Menge beim Behandeln von Resorcylaldehyd mit 1 Mol.-Gew. KOH und 1 Mol.-Gew. Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (T., P.). Aus dem Methoxybenzol-indol-indigo $CH_3\cdot O\cdot C{<}{CH-CO \atop CH=CH}{>}C=C{<}{CO \atop NH}{>}C_6H_4$ (Syst. No. 3240) mit warmer verd. Natronlauge (FRIEDLÄNDER, SCHULOW, *M.* **29**, 390; F.; KALLE & Co., D. R. P. 209910; *C.* **1909** I, 1916). — *Darst.* Man löst 10 kg Resorcylaldehyd unter Zusatz von 15 kg Soda in 80 Liter Wasser und verrührt die Lösung bei 70—80° mit 10—15 kg Dimethylsulfat (oder einer äquivalentenMenge Methylhalogenid) (KALLE & Co., D. R. P. 214153; *C.* **1909** II, 1395; vgl. F., *M.* **30**, 879). — Flache Nadeln (aus Wasser). Riecht charakteristisch, angenehm aromatisch, entfernt an Vanillin erinnernd (T., P.; F.). Beständig, beim Trocknen nicht verharzend (K. & Co., D. R. P. 214153; *C.* **1909** II, 1395). F: 41° (K. & Co., D. R. P. 209910; *C.* **1909** I, 1916; F., SCH.). Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (T., P.; F., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (T., P.); auch in Wasser, namentlich in der Wärme leicht löslich (K. & Co., D. R. P. 214153; *C.* **1909** II, 1395). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv rotviolett gefärbt (T., P.; F.). Löst sich in Alkalien mit tief gelber Farbe (T., P.). Gibt in ammoniakalischer Lösung mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge (T., P.; F.).

2.4-Dimethoxy-benzaldehyd, Resorcylaldehyd-dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Resorcylaldehyd bei 5-stdg. Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. KOH und überschüssigem Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im Druckrohr auf 100°, neben Resorcylaldehyd-monomethyläthern (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2370). Aus 4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyd bei ca. 2-stdg. Kochen mit 1 Mol.-Gew. KOH und 1 Mol.-Gew. Methyljodid in methylalkolischer Lösung (TI., PA.). Aus 2.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure durch Kochen mit Anilin und Spaltung des entstandenen [2.4-Dimethoxy-benzal]-anilins (Öl, Kp_{10}: 245°) mit verd. Schwefelsäure (BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 1545; *Bl.* [3] **17**, 947). Bei der Oxydation der bei 138° schmelzenden 2.4-Dimethoxy-zimtsäure (Syst. No. 1112) mit kalter Permanganatlösung (WILL, *B.* **16**, 2117). — *Darst.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 20 g Resorcindimethyläther, 20 g wasserfreier Blausäure und 30 g Benzol, das man unter guter Kühlung mit 30 g $AlCl_3$ versetzt hat, erst unter Eiskühlung, dann — 4 Stunden lang — bei 40—45°, Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Eis, Zusatz von Salzsäure und Einleiten von Wasserdampf (GATTERMANN, *B.* **31**, 1152; *A.* **357**, 369). Man fügt zu einer Lösung von 60 g Resorcindimethyläther in 300—400 ccm absol. Äther 40 g $ZnCl_2$-Pulver und 80 bis 90 ccm Blausäure, leitet HCl ein bis zur Sättigung und zersetzt das abgeschiedene salzsaure Aldimid durch kurzes Erwärmen mit 1—2 Liter Wasser (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **41**, 1612). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol oder Ligroin). Riecht sehr angenehm, an Heliotrop erinnernd (BOU.; vgl. dagegen G., *A.* **357**, 369). F: 68° (BOU., *Bl.* [3] **17**, 947), 68—69° (TI., PA.), 71° (G.). Kp_{10}: 165° (BOU.). Mit Wasserdampf flüchtig (TI., PA.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (TI., PA.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganatlösung 2.4-Dimethoxy-benzoesäure (TI., PA.). Bei der Kondensation mit 2-Oxy-4-methoxy-acetophenon (Päonol) bildet sich [2-Oxy-4-methoxy-phenyl]-[2.4-dimethoxy-styryl]-keton (v. KOSTANECKI, LAMPE, TRIULZI, *B.* **39**, 92). Mit 2-Oxy-5-methoxy-acetophenon entsteht analog [2-Oxy-5-methoxy-phenyl]-[2.4-dimethoxy-styryl]-keton, neben nur kleinen Mengen 6.2'.4'-Trimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) (BONIFAZI, v. K., TAMBOR, *B.* **39**, 88). Reagiert mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid unter Bildung der bei 184° schmelzenden 2.4-Dimethoxy-zimtsäure, mit Äthylacetat und Natrium unter Bildung des Äthylesters dieser Säure (PERKIN, SCHIESS, *Soc.* **85**, 162).

2-Oxy-4-äthoxy-benzaldehyd, Resorcylaldehyd-4-äthyläther, 4-Äthoxy-salicylaldehyd $C_9H_{10}O_3 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen von Resorcylaldehyd mit Äthyljodid in alkoh.-alkal. Lösung (DUMONT, v. KOSTANECKI, *B.* **42**, 914). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Besitzt einen ähnlichen Geruch wie 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd. F: 35°.

2.4-Diäthoxy-benzaldehyd, Resorcylaldehyd-diäthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer Lösung von Resorcylaldehyd, 2 Mol.-Gew. KOH und etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Äthyljodid in absol. Alkohol (TIEMANN, LEWY, *B.* **10**, 2215). — *Darst.* Durch Einleiten von HCl in eine mit 40 g $ZnCl_2$ versetzte Lösung

von 60 g Resorcindiäthyläther und 80—90 ccm Blausäure in 300—400 ccm absol. Äther und Zersetzen des ausgeschiedenen salzsauren Aldimids mit siedendem Wasser (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **41**, 1612). — Blättchen (aus stark verd. Alkohol). F: 71—72° (T., LE.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (T., LE.)

2-Methoxy-4-acetoxy-benzaldehyd, Resorcylaldehyd-2-methyläther-4-acetat $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Man verdampft eine Lösung von 2 Tln. 4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyd und 0,8 Tln. KOH in Methylalkohol zur Trockne und läßt den Rückstand 6—8 Stdn. mit einer Lösung von 1,4 Tln. Essigsäureanhydrid in wasserfreiem Äther stehen (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2374). — Nadeln. F: 86°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

5-Methoxy-2-formyl-phenoxyessigsäure, Resorcylaldehyd-4-methyläther-O²-essigsäure $C_{10}H_{10}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO_2C\cdot CH_2\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus dem Äthylester (s. u.) durch Erhitzen mit etwas Wasser unter tropfenweiser Zugabe von Kalilauge (DUMONT, v. KOSTANECKI, *B.* **42**, 913). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144°. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 6-Methoxy-cumaron (s. nebenstehende Formel).

$CH_3\cdot O\cdot$ [Benzolring mit O, CH, CH]

5-Methoxy-2-formyl-phenoxyessigsäure-äthylester, Resorcylaldehyd-4-methyläther-O²-essigsäure-äthylester $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)(C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd und Bromessigsäureäthylester mit Natriumäthylatlösung (D., v. K., *B.* **42**, 912). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68—69°.

5-Äthoxy-2-formyl-phenoxyessigsäure, Resorcylaldehyd-4-äthyläther-O²-essigsäure $C_{11}H_{12}O_5 = (C_2H_5\cdot O)(HO_2C\cdot CH_2\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen des Äthylesters (s. u.) mit etwas Wasser unter tropfenweisem Zusatz von Kalilauge (D., v. K., *B.* **42**, 914). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 189°. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 6-Äthoxy-cumaron.

5-Äthoxy-2-formyl-phenoxyessigsäure-äthylester, Resorcylaldehyd-4-äthyläther-O²-essigsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_5 = (C_2H_5\cdot O)(C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 2-Oxy-4-äthoxy-benzaldehyd mit Bromessigsäureester und Natriumäthylatlösung (D., v. K., *B.* **42**, 914). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 90°.

2.4-Dioxy-benzaldimid, Resorcylaldimid $C_7H_7O_2N = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:NH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei der Einw. von HCl auf eine Lösung von Resorcin und Blausäure in absol. Äther (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 278; BAYER & Co., D. R. P. 106508; *C.* **1900** I, 742). — $C_7H_7O_2N + HCl$. Derbe Nadeln aus Äther (G., K.). In kaltem Wasser und Alkohol unzersetzt löslich (G., K.). Wird von warmem Wasser in Resorcylaldehyd und Salmiak zerlegt (G., K.; B. & Co.).

2.4-Dioxy-benzaldoxim, Resorcylaldoxim $C_7H_7O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Resorcylaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr.-alkoh. Lösung (MARCUS, Dissertation [Berlin 1890], S. 24). Bildung von Resorcylaldoxim aus Resorcylaldehyd, Knallquecksilber und HCl s. bei 2.4-Dioxy-benzaldehyd. — Nadeln (aus Wasser). F: 191° (M., Diss.; *B.* **24**, 3651). Schmilzt bei 196—197° unter Bildung eines roten Farbstoffs (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1443; vgl. ZIEGLER, D. R. P. 114195; *C.* **1900** II, 995). Leicht löslich in Alkohol und Äther (M.). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 2.4-Diacetoxy-benzonitril (M.).

4-Oxy-2-methoxy-benzaldoxim $C_8H_9O_3N = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-2-methoxy-benzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr.-alkoh. Lösung (MARCUS, Dissertation [Berlin 1890], S. 29). — F: 171° (M., Diss.; *B.* **24**, 3653).

2-Oxy-4-methoxy-benzaldoxim, 4-Methoxy-salicylaldoxim $C_8H_9O_3N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in wäßr. Lösung (FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 880). — Blättchen. F: 138°. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. Färbt sich in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ blauviolett.

2.4-Dimethoxy-benzaldoxim $C_9H_{11}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$. Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 106° (GATTERMANN, *A.* **357**, 369).

Bis-[2.4-dioxy-benzal]-hydrazin, 2.4.2'.4'-Tetraoxy-benzaldazin, Resorcylaldazin $C_{14}H_{12}O_4N_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Resorcylaldehyd, Hydrazinsulfat und Soda (KNÖPFER, *M.* **30**, 31, 35). — Schmilzt noch nicht bei 310°. — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol das Phenylhydrazon des Resorcylaldehyds.

Bis-[2-oxy-4-methoxy-benzal]-hydrazin, 2.2'-Dioxy-4.4'-dimethoxy-benzaldazin, 4.4'-Dimethoxy-salicylaldazin $C_{16}H_{16}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)$. Grünlichgelbe Kryställchen (aus Eisessig). F: 220°; sehr wenig löslich (FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 880).

Bis-[2.4-dimethoxy-benzal]-hydrazin, 2.4.2'.4'-Tetramethoxy-benzaldazin, Azin des Resorcylaldehyd-dimethyläthers $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 195° (GATTERMANN, *A.* **357**, 369).

x-Chlor-2.4-dioxy-benzaldehyd, x-Chlor-resorcylaldehyd $C_7H_5O_3Cl$ = $(HO)_2C_6H_2Cl \cdot CHO$. *B.* Das Hydrat (s. u.) entsteht, wenn man in eine Mischung von 15 g x-Chlor-resorcin (F: 89°), 60 ccm Benzol, 18 g $AlCl_3$ und 10 ccm wasserfreier Blausäure HCl leitet, indem man erst kühlt, später die Temperatur auf 45° steigert, das Reaktionsprodukt durch Eiswasser und Behandlung mit Wasserdampf zersetzt, den rohen Aldehyd in die schwer lösliche Natriumdisulfitverbindung überführt, diese mit H_2SO_4 zerlegt und den Aldehyd aus Wasser umkrystallisiert. Das Hydrat gibt beim Erhitzen den wasserfreien Aldehyd (GATTERMANN, *A.* **357**, 338). — Nadeln. F: 157°. Sublimierbar. — Hydrat $C_7H_7O_4Cl$ = $(HO)_2C_6H_3 \cdot CH(OH)_2$. Weiße Krystalle (aus Wasser).

Oxim $C_7H_6O_3NCl$ = $(HO)_2C_6H_2Cl \cdot CH:N \cdot OH$. Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 184° (G., *A.* **357**, 340).

Azin $C_{14}H_{10}O_4N_2Cl_2$ = $(HO)_2C_6H_2Cl \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_2Cl(OH)_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb des Siedepunkts der Schwefelsäure (G., *A.* **357**, 340).

5(?)-Nitro-2.4-dioxy-benzaldehyd, 5(?)-Nitro-resorcylaldehyd $C_7H_5O_5N$ = $(HO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CHO$. *B.* Aus 5 g Resorcylaldehyd, gelöst in 10 ccm Eisessig, mit einer Lösung von 3,2 g rauchender Salpetersäure in 5 ccm Eisessig (G., *A.* **357**, 337). — Gelbbraune Prismen (aus Benzol). F: 148—149°. Liefert mit Alkalien intensiv gelb bezw. orange gefärbte Salze.

3(?).5(?)-Dinitro-2.4-dioxy-benzaldehyd, 3(?).5(?)-Dinitro-resorcylaldehyd $C_7H_4O_7N_2$ = $(HO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot CHO$. *B.* Aus 5 g Resorcylaldehyd und 30 ccm rauchender Salpetersäure (G., *A.* **357**, 337). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 170°. Liefert mit Alkalien gelb bezw. orange gefärbte Salze.

3. ***2.5-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.5-Dioxy-benzaldehyd, Gentisinaldehyd*** $C_7H_6O_3$, s. nebenst. Formel. Diese Stellungsbezeichnung gilt auch für die von „Gentisinaldehyd" abgeleiteten Namen. — *B.* Aus Hydrochinon durch Einw. von Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, MÜLLER, *B.* **14**, 1986) oder besser Kalilauge (NEUBAUER, FLATOW, *H.* **52**, 380). Durch Einw. von Formaldehyd auf Hydrochinon in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminsulfonsäure und Zersetzung des Reaktionsproduktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Man verwandelt Salicylaldehyd mit NaOH und Kaliumpersulfat in Gentisinaldehydmonoschwefelsäureester und spaltet letzteren durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure bei 70° (N., F.). — Gelbe, flache Nadeln (aus siedendem Benzol) (T., M.). Krystallisiert bei freiwilligem Verdunsten der Benzollösung in benzolhaltigen Prismen, die an der Luft das Krystallbenzol abgeben (N., F.). F: 99° (T., M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Ligroin (T., M.). — Die wäßr. Lösung wird durch Alkalien intensiv gelbrot gefärbt (T., M.). Mit Eisenchlorid entsteht eine bald verschwindende blaugrüne Färbung (T., M.). Gentisinaldehyd liefert beim Schmelzen mit (10 Tln.) KOH Gentisinsäure (T., M.). Gibt, in alkoh. Lösung in Gegenwart von alkoh. Salzsäure bei —20° mit H_2S behandelt, nur β-Tristhiogentisinaldehyd $(HO)_2C_6H_3 \cdot HC<^{S \cdot CH(C_6H_3(OH)_2)}_{S \cdot CH(C_6H_3(OH)_2)}>S$ (Syst. No. 2957) (WÖRNER, *B.* **29**, 148). Liefert durch Erhitzen mit Dimethylanilin und konz. Salzsäure auf 120° 2.5-Dioxy-4'.4''-bis-[dimethylamino]-triphenylmethan (Syst. No. 1869) (VOTOČEK, JELLINEK, *B.* **40**, 409; V., KRAUZ, *B.* **42**. 1605)[1]. Kondensiert sich mit Hippursäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu 5-Oxo-2-phenyl-4-[2.5-diacetoxy-benzal]-oxazol-dihydrid-(4.5) (s. nebenstehende Formel) (N., F.; vgl. ERLENMEYER, *A.* **337**, 267).

2-Oxy-5-methoxy-benzaldehyd, Gentisinaldehyd-5-methyläther, 5-Methoxy-salicylaldehyd $C_8H_8O_3$ = $(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 7,5 g Hydrochinonmonomethyläther mit 75 g Chloroform und 750 ccm 18%iger Natronlauge (TIEMANN, MÜLLER, *B.* **14**, 1990). — Aromatisch riechendes, gelbes Öl. Erstarrt bei niederer Temperatur strahlig-krystallinisch und schmilzt dann bei + 4°. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 247—248°. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. Die Lösung

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von VOTOČEK, KÖHLER (*B.* **46**, 1760).

in wäßr. Alkohol gibt mit Eisenchlorid eine beständige und charakteristische blaugrüne Färbung. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. — Wird von Salzsäure bei 140—150° in Methylchlorid und Genitisinaldehyd gespalten. Färbt die Haut intensiv gelb.

2.5-Dimethoxy-benzaldehyd, Gentisinaldehyd-dimethyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Oxy-5-methoxy-benzaldehyd durch Kochen mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung (TIEMANN, MÜLLER, *B.* **14**, 1992). Durch Einw. von Oxalsäure-äthylester-chlorid und $AlCl_3$ auf Hydrochinondimethyläther, Verseifen des gebildeten Esters, Kochen der 2.5-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure mit Anilin und Zersetzen des so entstehenden [2.5-Dimethoxy-benzal]-anilins mit verd. Schwefelsäure (BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 1545; *Bl.* [3] **17**, 947). Bei der Oxydation von 2.5-Dimethoxy-zimtsäure mit $KMnO_4$ (SCHNELL, *B.* **17**, 1387). — *Darst.* Man löst 20 g Hydrochinondimethyläther in 18 g Benzol, vermischt mit 15 ccm wasserfreier Blausäure, trägt unter Kühlung 10 g $AlCl_3$ ein, erhitzt dann auf 35—40° und leitet 4 Stdn. HCl durch die Flüssigkeit; man zersetzt das Reaktionsprodukt erst mit Eiswasser, dann durch Destillation mit Wasserdampf (KAUFFMANN, BURR, *B.* **40**, 2353; vgl. K., *B.* **40**, 844; GATTERMANN, *A.* **357**, 370). — Nadeln (aus verd. Alkohol), die einzeln weiß erscheinen, angehäuft jedoch ihre grünlichgelbe Farbe erkennen lassen (K., *B.* **40**, 845). Im trocknen Zustande geruchlos; beim Erwärmen der Lösungen entwickelt sich ein Geruch nach Kohlrüben (T., M.; vgl. SCH.). F: 53° (G.), 51° (T. M.). Die Schmelze ist grünlichgelb (K., *B.* **40**, 845). Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 270° (T., M.); Kp_{10}: 146° (BA.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Äther (T., M.). Die Lösungen in indifferenten Mitteln sind farblos, in dissoziierenden farbig (K., *B.* **40**, 845; HANTZSCH, *B.* **40**, 1571), in Wasser z. B. grünlichgelb, in Alkohol und Eisessig deutlich gelb (K., *B.* **40**, 845). Die Lösungen zeigen Fluorescenz (K., *B.* **40**, 845, 2346). Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung (T., M.). Wird von konz. Schwefelsäure orangerot gefärbt (T., M.). — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung 2.5-Dimethoxy-benzoesäure (T., M.). Gibt, in alkoholischer, mit alkoh. Salzsäure versetzter Lösung bei niederer Temperatur mit H_2S behandelt, α- und β-Tristhiogentisinaldehyddimethyläther

$$(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot HC\begin{matrix} \diagup S \cdot CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \\ \diagdown S \cdot CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \end{matrix}\! \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\; \rangle S$$

(Syst. No. 2957) (WÖRNER, *B.* **29**, 148).

2-Oxy-5-äthoxy-benzaldehyd, Gentisinaldehyd-5-äthyläther, 5-Äthoxy-salicylaldehyd $C_9H_{10}O_3 = (C_2H_5 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Entsteht, wenn 15 g Chloroform allmählich in eine 60° warme Lösung von 14 g Hydrochinonmonoäthyläther in Natronlauge, hergestellt aus 20 g NaOH und 30—35 g Wasser, eingetropft werden (HANTZSCH, *J. pr.* [2] **22**, 464). — Gelbe Prismen. Bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos. F: 51,5°. Kp: 230°. Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform. — Liefert beim Schmelzen mit Kali 2.5-Dioxy-benzoesäure (Gentisinsäure) (Syst. No. 1105). Wird von Natriumamalgam zu 2-Oxy-5-äthoxy-benzylalkohol reduziert. Durch Halogenwasserstoffsäuren wird bei 120—200° im Druckrohr die Äthylgruppe nicht abgespalten; mit verd. Säuren und bei niederer Temperatur bleibt die Verbindung unverändert; mit konz. Säuren und bei höherer Temperatur, namentlich mit Jodwasserstoffsäure, tritt Verkohlung ein. Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ violette Färbung. Liefert gelbe, gut krystallisierte, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Alkalisalze. — Verbindung mit Natriumdisulfit. Fettartiger Brei.

2.5-Diäthoxy-benzaldehyd, Gentisinaldehyd-diäthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Oxy-5-äthoxy-benzaldehyd mit alkoh. Kalilauge und Äthyljodid (HANTZSCH, *J. pr.* [2] **22**, 469). — *Darst.* Durch Einleiten von HCl in eine Mischung von 10 g Hydrochinondiäthyläther, 12 ccm wasserfreier Blausäure, 80 g Benzol und 18 g $AlCl_3$ unter Steigerung der Temperatur bis höchstens 30° und Zersetzen des Reaktionsproduktes erst mit Eiswasser unter Zusatz von Salzsäure, dann durch Einleiten von Wasserdampf (GATTERMANN, *A.* **357**, 370). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 62,5° (G.), 60° (H.). Kp: 280—285° (H.). — Wird von Silberoxyd nicht angegriffen, von $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ vollständig zerstört (H.). Wird von Natriumamalgam nicht angegriffen (H.). Gibt mit rauchender Salpetersäure in Eisessig ein Mononitroderivat (H.).

5-Methoxy-2-acetoxy-benzaldehyd, Gentisinaldehyd-5-methyläther-2-acetat $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Eine methylalkoholische Lösung von 2 Tln. 2-Oxy-5-methoxy-benzaldehyd und 0,6 Tln. NaOH wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit 1,5 Tln. Essigsäureanhydrid und absol. Äther 4—5 Stdn. stehen gelassen (TIEMANN, MÜLLER, *B.* **14**, 1994). — Nadeln. F: 63°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Wird durch Alkalien sehr leicht in Essigsäure und 2-Oxy-5-methoxy-benzaldehyd zerlegt.

5-Äthoxy-2-acetoxy-benzaldehyd, Gentisinaldehyd-5-äthyläther-2-acetat $C_{11}H_{12}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Aus 2-Oxy-5-äthoxy-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid bei mehrstündigem Erhitzen (HANTZSCH, *J. pr.* [2] **22**, 468). — Nadeln.

F: 69°. Siedet unter Zersetzung bei 285°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser kaum löslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform. — Wird durch Kochen mit Alkalien und Halogenwasserstoffsäuren verseift, durch konz. Schwefelsäure — unter teilweiser Verkohlung — schon bei gewöhnlicher Temperatur.

5-Methoxy-2-acetoxy-benzaldiacetat, Gentisinaldehyd-5-methyläther-triacetat $C_{14}H_{16}O_7 = (CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 2-Oxy-5-methoxy-benzaldehyd mit 6 Tln. Essigsäureanhydrid (TIEMANN, MÜLLER, *B.* **14**, 1995). — Nadeln. F: 69—70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Wird von konz. Schwefelsäure orangerot gefärbt.

Bis-[2.5-dimethoxy-benzal]-hydrazin, 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-benzaldazin, Azin des Gentisinaldehyd-dimethyläthers $C_{18}H_{20}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd mit Hydrazinsulfatlösung (KAUFFMANN, BURR, *B.* **40**, 2357). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 160°. Verpufft, ziemlich hoch über den Schmelzpunkt erhitzt. Löslich in heißem Alkohol und Äther. Mit Säuren entstehen rote Salze von roter Fluorescenz.

2.5-Dimethoxy-benzaldehyd-semicarbazon, Gentisinaldehyd-dimethyläther-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_3N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd, gelöst in Äther, mit Semicarbazidsulfatlösung (KAUFFMANN, BURR, *B.* **40**, 2356). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 208°. Sehr wenig löslich in Äther und kaltem Alkohol, löslich in Eisessig und in heißem Alkohol mit violetter Fluorescenz.

x-Nitro-2.5-diäthoxy-benzaldehyd, x-Nitro-gentisinaldehyd-diäthyläther $C_{11}H_{13}O_5N = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Versetzen einer eisessigsauren Lösung von 2.5-Diäthoxy-benzaldehyd mit rauchender Salpetersäure (HANTZSCH, *J. pr.* [2] **22**, 471). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°. Nicht unzersetzt flüchtig.

4. ***3.4-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 3.4-Dioxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd*** $C_7H_6O_3$, s. nebenstehende Formel. Diese Stellungsbezeichnung gilt auch für die von „Protocatechualdehyd" abgeleiteten Namen. — *B.* Bei 5—6-stdg. Erwärmen von 1 Tl. Brenzcatechin mit 10 Tln. Chloroform und 60 Tln. 16%iger Natronlauge (REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 1269; TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2015). Man trägt in eine Lösung von 11 kg Brenzcatechin und 30 kg nitrobenzolsulfonsaurem Natrium in 600 Liter Wasser unter guter Kühlung 75 kg konz. Salzsäure, 8 kg 38%ige Formaldehydlösung und 25 kg Gußeisenspäne ein, läßt 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen, filtriert vom Eisenschlamm ab, sättigt dann mit NaCl und äthert den Protocatechualdehyd aus (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Aus m- oder p-Oxy-benzaldehyd durch Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Eisensalzen (SOMMER, D. R. P. 155731; *C.* **1904** II, 1631). Aus rohem x-Brom-3-oxy-benzaldehyd durch Erhitzen mit konz. Natronlauge auf 150—200° unter Druck (BAUM, D. R. P. 82078; *Frdl.* **4**, 134). Aus 3-Brom- oder 3-Jod-4-oxy-benzaldehyd durch Erhitzen mit konz. Natronlauge auf 150—200° unter Druck (BAUM, D. R. P. 82078; *Frdl.* **4**, 134). Aus 4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd (Vanillin) und verd. Salzsäure bei 180—200° im Druckrohr (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 620). Aus 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd (Veratrumaldehyd) in Benzollösung durch Aluminiumchlorid erst unter Kühlung, dann bei 130—150°, neben Vanillin und Isovanillin (DREYFUS, D. R. P. 193958; *C.* **1908** I, 1112). Beim Erhitzen von 3.4-Methylendioxy-benzaldehyd (Piperonal) (Syst. No. 2742) mit verd. Salzsäure (1 Vol. konz. Säure + 10—12 Vol. Wasser) auf 200° im Druckrohr (FITTIG, REMSEN, *A.* **168**, 97). Aus Piperonal durch Aluminiumchlorid erst unter Kühlung, dann bei 130—150° (DREYFUS, D. R. P. 193958; *C.* **1908** I, 1112). Durch Einw. von siedendem Wasser oder verd. Säuren auf 4-Dichlormethyl-brenzcatechincarbonat $OC{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CHCl_2$ (Syst. No. 2742) (FI., RE., *A.* **159**, 148; DELANGE, *C. r.* **144**, 1279; vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **14**, 382). Bei 5 stdg. Erhitzen von 4 g 5.6-Dimethoxy-2-formyl-benzoesäure (Opiansäure) mit 30 ccm Wasser und 8 ccm Salzsäure (D: 1,106; vgl. WE., *M.* **14**, 383 Anm. 1) auf 170°, neben Isovanillin (WE., *M.* **3**, 792; **14**, 383).

HO · (3.4-Dioxy-Ring, Stellungen 1–6) · CHO; HO in 3 und 4, CHO in 1

Darstellung. Aus Piperonal durch Erhitzen mit wäßr. Disulfitlösungen unter Druck (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 166358; *C.* **1906** I, 616) oder durch Erhitzen mit verd. Säuren auf höchstens 185—190° (FR. & Co., D. R. P. 162822; *C.* **1905** II, 1060). Man behandelt Piperonal mit Chlorschwefel oder Sulfurylchlorid und kocht das Reaktionsprodukt (4-Dichlormethyl-brenzcatechincarbonat) mit Wasser (SCHIMMEL & Co., D. R. P. 165727; *C.* **1906** I, 511; vgl. PAULY, *B.* **42**, 417; BARGER, *B.* **42**, 763).

Flache Krystalle (aus Wasser). F: 150° (FITTIG, REMSEN, *A.* **159**, 149), 153—154° (WEGSCHEIDER, *M.* **14**, 383). Löslich in 20 Tln. kaltem Wasser, in ca. 3 Tln. kochendem Wasser;

1 Tl. löst sich fast vollständig in 1 ccm kochendem Alkohol (WEGSCHEIDER, *M.* **14**, 384). Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in siedendem Toluol, fast gar nicht in kaltem (FI., RE., *A.* **159**, 149). Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 319. Verhält sich bei der Titration wie eine einbasische Säure (MEYER, *M.* **24**, 836; THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* **63**, 742). Die wäßr. Lösung von Protocatechualdehyd färbt sich mit Eisenchlorid grün; auf Zusatz von Soda geht die Färbung in Violett, dann in Rot über (FITTIG, REMSEN, *A.* **159**, 149).

Protocatechualdehyd spaltet, im Luftstrom über den Schmelzpunkt erhitzt, geringe Mengen Ameisensäure ab (VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **42**, 1603). Gibt in n-Kalilauge mit H_2O_2 Oxyhydrochinon in geringer Menge (DAKIN, *Am.* **42**, 492). Geht beim Schmelzen mit Kali in Protocatechusäure über (FITTIG, REMSEN, *A.* **159**, 151). Reduziert ammoniakalische Lösung unter Spiegelbildung (FITTIG, REMSEN, *A.* **159**, 150). Erhitzt man Protocatechualdehyd mit 2 Mol.-Gew. KOH und 1 Mol.-Gew. Methyljodid, Methylbromid oder methylschwefelsaurem Kalium in alkoh. Lösung, so erhält man Vanillin; verwendet man nur 1 Mol.-Gew. KOH, so entsteht Isovanillin (BERTRAM, D. R. P. 63007; *Frdl.* **3**, 895). Auch durch Erhitzen gleichmolekularer Mengen Protocatechualdehyd und Dimethylsulfat auf 120° oder durch Schütteln der Reagenzien mit konz. Sodalösung oder durch Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. KOH in alkoh. Lösung erhält man Vanillin (SOMMER, D. R. P. 122851; *C.* **1901** II, 517). Schüttelt man aber Protocatechualdehyd mit nur etwas mehr als 1 Mol.-Gew. KOH in $^n/_{10}$-Lösung und mit Dimethylsulfat, so bildet sich vorzugsweise Isovanillin, neben etwas Veratrumaldehyd und Vanillin (MEYER, *M.* **24**, 838). Protocatechualdehyd liefert beim Erhitzen mit Methylenjodid und methylalkoholischer Kalilauge im Druckrohr auf 135—140° Piperonal (WEGSCHEIDER, *M.* **14**, 388). Gibt mit Oxyhydrochinon in verd. Alkohol bei Gegenwart von H_2SO_4 2.6.7-Trioxy-9-[3.4-dioxy-phenyl]-fluoron (s. nebenstehende Formel) (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **37**, 2732). Durch Erhitzen von Protocatechualdehyd mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat gelangt man zur 3.4-Diacetoxy-zimtsäure (Diacet-kaffeesäure) (Syst. No. 1112) (TIEMANN, NAGAI, *B.* **11**, 656). Beim Erwärmen von Protocatechualdehyd mit Malonsäure und Eisessig erhält man Kaffeesäure (HAYDUCK, *B.* **36**, 2935). Bei der Kondensation von Protocatechualdehyd mit Cyanacetamid in Gegenwart von Ammoniak erhält man 3.4-Dioxy-α-cyan-zimtsäureamid (Syst. No. 1164) (PICCININI, *C.* **1904** II, 903). Behandelt man Protocatechualdehyd mit Cyanessigester in Gegenwart von Ammoniak, so erhält man 2.6-Dioxy-4-[3.4-dioxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridin als Ammoniumsalz (Syst. No. 3364), neben 3.4-Dioxy-α-cyan-zimtsäureamid (PICCININI, *C.* **1904** II, 903). Gibt nicht die Aldehydreaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure (ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **18** I, 222). Kondensiert sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ (LIEBERMANN, *B.* **36**, 2917) oder Salzsäure (VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **42**, 1604) zu 3.4-Dioxy-4′.4″-bis-[dimethylamino]-triphenylmethan („Leukoprotoblau"). Verwendet man Protocatechualdehyd an Stelle von Benzaldehyd zur Synthese von Triphenylmethanfarbstoffen, so entstehen Verbindungen (z. B. „Protoblau", durch Oxydation von „Leukoprotoblau" erhalten), welche Sesquioxydbeizen intensiv anfärben (LIEBERMANN, *B.* **35**, 2301; **36**, 2913). Protocatechualdehyd reagiert mit Chinaldin beim Erhitzen im Druckrohr auf 110° unter Bildung von 2-[3.4-Dioxy-styryl]-chinolin (Syst. No. 3142) (RENZ, LOEW, *B.* **36**, 4331). Durch Kondensation von Protocatechualdehyd mit Indoxyl (oder Indoxylsäure) gewinnt man 3-Oxo-2-[3.4-dioxy-benzal]-indolin (Syst. No. 3240) (NOELTING, *C.* **1903** I, 34). Oxindol liefert mit Protocatechualdehyd in siedender alkoh. Lösung bei Gegenwart einer Spur Piperidin 2-Oxo-3-[3.4-dioxy-benzal]-indolin (Syst. No. 3240) (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133; *Bl.* [4] **5**, 1039). Protocatechualdehyd kondensiert sich mit Cotarnin beim Erhitzen mit alkoh. Kali zu einer Verbindung $C_{19}H_{19}O_6N$ (s. bei Cotarnin, Syst. No. 4426) (RENZ, HOFFMANN, *B.* **37**, 1964).

Formel: $C_6H_3(OH)_2$ am C-9 des Ringsystems; HO· und O: am linken Ring, ·OH und ·OH am rechten Ring, Ring-O unten.

$PbC_7H_4O_3 + H_2O$ (WEGSCHEIDER, *M.* **14**, 384). — $PbC_7H_4O_3 + Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$ (?) (W.).

4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther, Vanillin $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. Diese Stellungsbezeichnung gilt auch für die von „Vanillin" abgeleiteten Namen.

Formel: HO·(4) Benzolring (1)·CHO, O·CH_3 in 3; Ringpositionen 1–6.

Vorkommen.

Im Überwallungsharz der Fichte (M. BAMBERGER, *M.* **12**, 461), der Lärche (M. BAM., LANDSIEDL, *M.* **18**, 502), der Schwarzkiefer (M. BAM., *M.* **12**, 455). Im Saft bezw. Zellgewebe des Spargels (v. LIPPMANN, *B.* **18**, 3335). In den Blüten von Nigritella suaveolens (Lauterbrunner Tal) (v. LI., *B.* **27**, 3409). Bildet den krystallinischen Überzug der Vanille (der Früchte von Vanilla planifolia) (GOBLEY, *J.* **1858**, 534; STOKKEBYE, *J.* **1864**, 612). Außer dem Vanillin kommen keine Riechstoffe in der Vanille vor (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **9**, 1290).

Über die verschiedenen Vanillesorten s. RÜHLE, *Chem. Zeitschr.* **3**, 177. TIEMANN, HAARMANN (*B.* **9**, 1288; vgl. T., H., *B.* **8**, 1120) fanden in bester Mexiko-Vanille 1,69 und 1,86% Vanillin, in bester Bourbon-Vanille 1,91—2,90%, in bester Java-Vanille 2,75%. BUSSE (*Arbeiten Kais. Gesundh.-Amt* **15**, 107) fand in Deutsch-Ostafrika-Vanille 2,16% Vanillin, in Ceylon-Vanille 1,48% und in Tahiti-Vanille 1,55 und 2,02%. Frisch geerntete Vanille enthält kein oder nur verschwindend wenig Vanillin; dieses wird erst beim Trocknen der Früchte durch Sonnenwärme oder künstliche Wärme oder durch Eintauchen in siedendes Wasser und nachfolgendes Trocknen gebildet (BUSSE, *Arbeiten Kais. Gesundh.-Amt* **15**, 66, 68, 76; *C.* **1900** I, 557). Die Bildung des Vanillins erfolgt aus einer glykosidischen Muttersubstanz, welche durch ein hydrolytisch wirkendes Ferment und durch eine von einem Mangansalz begleitete Oxydase in Vanillin übergeführt wird (LECOMTE, *C. r.* **133**, 745; vgl. BUSSE, *Arbeiten Kais. Gesundh.-Amt* **15**, 102; *C.* **1900** I, 557; BEHRENS, *C.* **1900** II, 769). Vanillin findet sich im Kork (THOMS, *B.* **39**, 699). In sehr kleiner Menge in manchen Rübenrohzuckern (SCHEIBLER, *B.* **13**, 335; v. LIPPMANN, *B.* **13**, 662), daher in manchen Melassebranntweinen (SALZER, *Ch. Z.* **11**, 1195; **12**, 726; *P. C. H.* **28**, 527; BAUER, *Ch. Z.* **12**, 151, 793). Im orientalischen sowie im amerikanischen Storax (VAN ITALLIE, *C.* **1901** II, 553, 857). In den Fruchtkernen der Heckenrose (SCHNEEGANS, *C.* **1890** II, 529). In den Blüten von Spiraea ulmaria (SCHNEEGANS, GEROCK, *Journ. d. Pharm. f. Elsaß-Lothringen* **19**, 8, 59). Im Perubalsam (TSCHIRCH, TROG, *Ar.* **232**, 90; THOMS, *Ar.* **237**, 271, 284). Im Tolubalsam (E. SCHMIDT, *Pharm. Ztg.* **30**, 852). Im Guajac-Harz (PÄTZOLD, Dissertation [Straßburg 1901], S. 17). In frischer Lindenrinde, dagegen nicht in Lindenrinde, welche in den Wintermonaten entnommen ist (BRÄUTIGAM, *C.* **1900** I, 728; *Ar.* **238**, 556). Im Paraguaytee (Maté) (POLENSKE, BUSSE, *Arbeiten Kais. Gesundh.-Amt* **15**, 176). Im Nelkenöl (JORISSEN, HAIRS, *C.* **1890** II, 828). In Umbelliferen-Opopanax (KNITL, *Ar.* **237**. 258). In der Asa foetida (E. SCHMIDT, *Ar.* **224**, 534; *B.* **19**, Ref. 705; TSCHIRCH, POLÁŠEK, *Ar.* **235**, 126). In dem Siam-Benzoeharz (JANNASCH, RUMP, *B.* **11**, 1635). Im Dahlienknollen (v. LIPPMANN, *B.* **39**, 4147). In der Schwarzwurzel (v. LIPPMANN, *B.* **25**, 3221). Fand sich einmal als Efflorescenz auf Holz (v. LIPPMANN, *B.* **37**, 4521). Kann aus der Holzsubstanz durch Erhitzen mit Wasser abgespalten werden (SINGER, *M.* **3**, 399; GRAFE, *M.* **25**, 1012; vgl. dazu CZAPEK, *H.* **27**, 148). Kann auch aus Sulfitablauge isoliert werden (SEIDEL bei HARPF. *Z. Ang.* **11**, 876; GRAFE, *M.* **25**, 1001).

Bildung.

Beim Erwärmen von Guajacol mit Chloroform und wäßr. Natronlauge (REIMER, *B.* **9**, 424), neben 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2021, 2023) oder besser durch Einw. von alkoh. Kali oder Natron auf eine heiße alkoh. Lösung von Guajacol und Chloroform (TRAUB, D. R. P. 80195; *Frdl.* **4**, 1287). Man kann Vanillin und 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd durch Wasserdampf von $1^1/_2$—2 Atm. Druck trennen, mit dem ersteres schwerer als letzterer flüchtig ist (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2021) oder durch Überführung in die Calciumsalze; das des Vanillins ist in Wasser löslich, das des 2-Oxy-3-methoxy-benzaldehyds unlöslich; weniger zur Trennung geeignet sind die Barium-, Strontium-, Magnesium- und Zinksalze (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 92795; *Frdl.* **4**, 1289). Durch Einleiten von HCl in eine Lösung von Guajacol und Blausäure in Benzol, welche mit einer ausgeglühten Mischung von Zinkchlorid und Kieselgur versetzt ist, und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch siedendes Wasser; Ausbeute bis 70% des Guajacols (ROESLER, D. R. P. 189037; *C.* **1908** I, 73; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 106508; *C.* **1900** I, 742). Durch Eintragen von Guajacol, Formaldehyd und Gußeisenspänen in eine schwefelsaure Lösung von Nitrobenzolsulfonsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 105798; *C.* **1900** I, 523). Aus [4-Oxy-3-methoxy-benzyl]-anilin, welches aus Anhydroformaldehydanilin und Guajacol entsteht (Höchster Farbw., D. R. P. 109498; *C.* **1900** II, 457), durch Oxydation z. B. mit $K_2Cr_2O_7$ und Salzsäure oder Schwefelsäure (H. F., D. R. P. 91503; *Frdl.* **4**, 129) oder Permanganatlösung (H. F., D. R. P. 92084; *Frdl.* **4**, 131) zu [4-Oxy-3-methoxy-benzal]-anilin und Spaltung desselben durch Einleiten von Wasserdampf in die — evtl. angesäuerte — Lösung (H. F., D. R. P. 91503, 92084; vgl. D. R. P. 109498). — Aus 4-Oxy-3-methoxy-benzylalkohol (Vanillylalkohol) durch Oxydation (TIEMANN, *B.* **9**, 416). Aus 4-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd durch Reduktion, Diazotierung der Aminoverbindung und Verkochen mit Wasser (ULRICH, *B.* **18**, 2573; vgl. ULRICH, D. R. P. 32914; *Frdl.* **1**, 588; H. F., D. R. P. 18016; *Frdl.* **1**, 587).

Aus Protocatechualdehyd durch Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. KOH und 1 Mol.-Gew. Methyljodid oder Methylbromid oder methylschwefelsaurem Kalium in alkoh. Lösung (BERTRAM, D. R. P. 63007; *Frdl.* **3**, 895). Aus Protocatechualdehyd und der gleichmolekularen Menge Dimethylsulfat durch Erhitzen auf 120° oder durch Schütteln mit konz. Sodalösung oder Erwärmen mit 2 Mol.-Gew. KOH in alkoh. Lösung (SOMMER, D. R. P. 122851; *C.* **1901** II, 517). Aus Protocatechualdehyd durch Kochen mit Benzylchlorid und alkoh. Kali, Erhitzen des isolierten 3-Oxy-4-benzyloxy-benzaldehyds mit Methyljodid (oder methylschwefelsaurem Kalium) und methylalkoholischer Kalilauge und Spalten des erhaltenen 3-Methoxy-

4-benzyloxy-benzaldehyds durch Erwärmen mit konz. Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 82816; *Frdl.* **4**, 1282) oder durch Erhitzen mit geringen Mengen Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) in Gegenwart von Alkohol unter Druck bei ca. 100° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 86789; *Frdl.* **4**, 1276). Aus dem Dikaliumsalz des Protocatechualdehyds durch 24-stdg. Behandlung mit ca. der halben Menge Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Äther, Abdestillieren des Lösungsmittels und Erhitzen des Rückstandes (Gemisch von Acet-protocatechualdehyd und Kaliumacetat) mit wasserfreiem Methylalkohol auf 70—80° (BERTRAM, D. R. P. 63007; *Frdl.* **3**, 895). Aus dem Monokaliumsalz des Protocatechualdehyds durch Behandlung mit Chlorameisensäuremethylester in Chloroform-Suspension, Einw. von Dimethylsulfat und alkoh. Kalilauge auf den isolierten Protocatechualdehyd-O^4-carbonsäuremethylester und Spaltung des entstandenen Protocatechualdehyd-3-methyläther-O^4-carbonsäure-methylesters durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 93187; *Frdl.* **4**, 1286). Aus Protocatechualdehyd, gelöst in Äther, durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge unter Kühlung oder Behandlung mit Benzolsulfochlorid und alkoh. Kalilauge unter Kühlung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 76493; *Frdl.* **4**, 135), Erhitzen des isolierten Protocatechualdehyd-4-benzolsulfonats (Syst. No. 1520) mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung auf ca. 130° und Kochen des Reaktionsproduktes nach dem Verdunsten des Lösungsmittels mit Natronlauge (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 82747; *Frdl.* **4**, 1286). Aus Protocatechualdehyd-4-benzolsulfonat durch Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylatlösung und Spaltung des entstandenen Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-benzolsulfonats durch kochende Natronlauge; analog auch aus Protocatechualdehyd-4-p-toluolsulfonat (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 80498; *Frdl.* **4**, 1284).

Aus Veratrumaldehyd durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (BECKETT, WRIGHT, *J.* **1876**, 808). Aus Veratrumaldehyd durch Behandlung mit Aluminiumchlorid in Benzol, neben Protocatechualdehyd und Isovanillin (DREYFUS, D. R. P. 193958; *C.* **1908** I, 1112). Aus Glykovanillin $C_{14}H_{18}O_8$ (Syst. No. 4776) durch Behandeln mit Emulsin oder mit verd. Säuren (TIEMANN, *B.* **18**, 1597; vgl. HAARMANN & REIMER, D. R. P. 27992; *Frdl.* **1**, 586).

Aus 2-Azido-vanillin (S. 262) durch Kochen mit Natronlauge (SUMULEANU, *C.* **1903** II, 32).

Beim Behandeln von 4-Oxy-3-methoxy-benzoesäure (Vanillinsäure) (Syst. No. 1105) mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, MENDELSOHN, *B.* **9**, 1280). Beim Glühen von vanillinsaurem Calcium mit Calciumformiat in geringer Menge (TIEMANN, *B.* **8**, 1124).

Durch Erhitzen von 6-Oxy-5-methoxy-3-formyl-benzoesäure (Syst. No. 1432) oder von Salzen derselben über 180° bezw. beim Erhitzen mit Wasser auf ca. 200° unter Druck (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 72600; *Frdl.* **4**, 899). Aus Adrenalin $(HO)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ (Syst. No. 1870) durch Einw. von Methyljodid und methylalkoholischer Natronlauge (STOLZ, *B.* **37**, 4151; vgl. ABEL, TAVEAU, *C.* **1906** I, 765). Entsteht frei bezw. als Acetylderivat, wenn man 3-methoxy-4-acetoxy-phenylessigsaures Natrium (Syst. No. 1106) in wäßr. Lösung mit Kaliumchromat erhitzt (MEISSNER, D. R. P. 17107; *Frdl.* **1**, 584) sowie als Acetylderivat in geringer Menge auch bei der Oxydation der 3-Methoxy-4-acetoxy-phenylessigsäure in essigsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat (TIEMANN, NAGAI, *B.* **10**, 203). Vanillin entsteht aus 4-Oxy-3-methoxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1432) durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (TIEMANN, *B.* **24**, 2878; vgl. auch: HAARMANN & REIMER, D. R. P. 63027; *Frdl.* **3**, 896), durch Kochen mit Anilin und Spalten des dadurch entstandenen Vanillinanils mit 50%iger Schwefelsäure (GASSMANN, *C. r.* **124**, 38), durch Erhitzen mit Dimethylanilin (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **19**, 76; vgl. GUYOT, GRY, *Bl.* [4] **7**, 911) oder am besten durch Erhitzen mit Dimethyl-p-toluidin (GUYOT, GRY, *C. r.* **149**, 930; *Bl.* [4] **7**, 912). — Vanillin entsteht aus Eugenol durch Einw. von Sauerstoff in Gegenwart von Terpentinöl (FROGER-DELAPIERRE, D. R. P. 150981; *C.* **1904** I, 1429), durch Einw. von Ozon in essigsaurer Lösung (OTTO, VERLEY, D. R. P. 97620; *Frdl* **4**, 1280), durch Oxydation mit gelben Quecksilberoxyd in alkal. Lösung bei 90—100° (PUM, D. R. P. 92466; *Frdl.* **4**, 1278), durch Oxydation mit alkal. Permanganatlösung (ERLENMEYER, *B.* **9**, 273; vgl. TIEMANN, *B.* **9**, 422), durch Behandlung mit Chromylchlorid, evtl. in Eisessiglösung, und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (NOVARINE, *B.* **29** Ref., 812). Vanillinacetat entsteht durch Oxydation von Eugenolacetat mit Permanganat in schwach saurer Lösung in geringer Menge (TIEMANN, *B.* **9**, 53, 419; **10**, 1907), durch Behandlung von Eugenolacetat in CS_2 mit Chromylchlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (PREU, *B.* **29** Ref., 813). — Vanillin entsteht aus Isoeugenol durch Überleiten des Dampfes mit Luft über eine glühende Platinspirale (TRILLAT, *C. r.* **133**, 823), durch Einw. von Luft in Gegenwart von Terpentinöl (FROGER-DELAPIERRE, D. R. P. 150981; *C.* **1904** I, 1429), durch Einw. von Ozon in Eisessig (OTTO, VERLEY, D. R. P. 97620; *Frdl.* **4**, 1280; OTTO, *A. ch.* [7] **13**, 121) oder von Ozon in Gegenwart von Natriumdisulfitlösung (SPURGE, D. R. P. 192565; *C.* **1908** I, 911), durch elektrolytische Oxydation in alkal. Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 92007; *Frdl.* **4**, 1279), durch Oxydation mit Superoxyden (z. B. Natriumsuperoxyd) in alkal. Lösung (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 93938; *Frdl.* **4**, 1277), durch Oxydation mit Manganisalzen (LANG, D. R. P.

189178; *C.* **1908** I, 73). Durch Einleiten von Ozon in eine auf 60° erwärmte Lösung von isoeugenolschwefelsaurem Kalium und Erhitzen des dadurch erhaltenen vanillinschwefelsauren Kaliums (S. 259) mit verd. Schwefelsäure (VERLEY. *Bl.* [3] **25**, 48). Aus Isoeugenol-[2.4-dinitro-phenyl]-äther durch Oxydation zu Vanillin-[2.4-dinitro-phenyl]-äther und Verseifung des letzteren durch Kochen mit alkoh. Kali (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2457). Analog aus Isoeugenolpikryläther (EI., FREY, *B.* **27**, 2459). Durch Oxydation von Isoeugenolbenzyläther mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure und Spaltung des entstandenen 3-Methoxy-4-benzyloxy-benzaldehyds mit rauchender Salzsäure in der Kälte (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 65937; *Frdl.* **3**, 897) oder besser durch Erhitzen mit einer geringen Menge Salzsäure oder Schwefelsäure in Gegenwart von wäßr. Alkohol (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 86789; *Frdl.* **4**, 1276). Durch Oxydation von 2-Methoxy-4-propenyl-phenoxessigsäure (Bd. VI, S. 958) mit alkal. Permanganatlösung oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu 2-Methoxy-4-formyl-phenoxessigsäure und Erhitzen derselben mit konz. Salzsäure auf 80—90° unter Druck (MAJERT, D. R. P. 82924; *Frdl.* **4**, 1275; vgl. GASSMANN, KRAFFT, *B.* **28**, 1871) oder durch Behandlung derselben mit PCl_5 bei 130° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit kochendem Wasser (GASSMANN, KRAFFT, *B.* **28**, 1872). Aus 4-[2-Methoxy-4-propenyl-phenoxymethyl]-benzoesäure $CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Syst. No. 1072) durch Oxydation mit alkal. Permanganatlösung oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu 4-[2-Methoxy-4-formyl-phenoxymethyl]-benzoesäure (Syst. No. 1072) und Erhitzen derselben mit konz. Salzsäure auf 80—90° unter Druck (MAJERT, D. R. P. 82924; *Frdl.* **4**, 1275). Aus Methylen-di-isoeugenol (Bd. VI, S. 958) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (PÉRIGNE, LESAULT & Co., D. R. P. 75264, 76061; *Frdl.* **3**, 898; **4**. 1272), Erhitzen des entstandenen Methylen-di-vanillins (S. 257) mit PCl_5 und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser (PÉR., LES. & Co., D. R. P. 75264; *Frdl.* **3**, 898). Als Acetylderivat durch Oxydation von Isoeugenolacetat (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 57568; *Frdl.* **3**, 864) zweckmäßig bei Gegenwart von Sulfanilsäure (FRITZSCHE & Co., Verona Chemical Co., D. R. P. 207702; *C.* **1909** I, 1207), sowie durch Behandlung von Isoeugenolacetat in CS_2 mit Chromylchlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (PREU, *B.* **29** Ref., 813). Als Benzoylderivat durch Oxydation von Isoeugenobenzoat (HAA. & REI., D. R. P. 57568; *Frdl.* **3**, 864). — Aus 4-Oxy-3-methoxy-zimtsäure (Ferulasäure) (Syst. No. 1112) durch Oxydation (TIEMANN, *B.* **9**, 420). Als Acetylderivat aus 4-Acetoxy-3-methoxy-zimtsäure durch Oxydation mit Kaliumchromat in neutraler Lösung (MEISSNER, D. R. P. 17107; *Frdl.* **1**, 584) oder durch Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung (TIEMANN, NAGAI, *B.* **11**, 650; vgl. TIEMANN, *B.* **9**, 420). Bei der Oxydation von 4-Oxy-3-methoxy-zimtalkohol (Coniferylalkohol) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 613). Bei der Oxydation von Coniferin (Glykosid des Coniferylalkohols) (Syst. No. 4776) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (HAARMANN, D. R. P. 576; *Frdl.* **1**, 583; TIE., HAA., *B.* **7**, 614). — Aus 4-Oxy-3-methoxy-zimtaldehyd (Ferulaaldehyd) durch Oxydation, z. B. Kochen mit Eisenchloridlösung (TIEMANN, *B.* **18**, 3487). Aus Curcumin (Syst. No. 853) mit alkal. Kaliumferricyanid- oder Kaliumpermanganatlösung in geringer Menge (JACKSON, MENKE, *Am.* **4**, 89). — Aus 6-Oxy-7-methoxy-3-oximino-indiazen (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3636), durch Kochen mit Natronlauge (SUMULEANU, *C.* **1903** II, 32). Bei der Oxydation von Olivil (Syst. No. 4745) mit alkal. Permanganatlösung (SCHEIDEL, D. R. P. 33229; *Frdl.* **1**, 586; *J.* **1885**, 2093).

C : N · OH
N
HO·
N
O·CH₃

Darstellung.

Die Darstellung des Vanillins erfolgt nach drei Verfahren: 1. Man geht vom Eugenol aus, lagert es in Isoeugenol um, führt dieses in das Acetat oder den Benzyläther über, oxydiert dann zu Vanillinacetat bezw. Vanillinbenzyläther und spaltet die Acetyl- bezw. Benzylgruppe wieder ab (s. o.). 2. Man führt die Aldehydgruppe in Guajacol ein (s. S. 248). 3. Man methyliert Protocatechualdehyd (s. S. 248). Über die technische Darstellung vgl. HESSE in F. ULLMANN, Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. IX [Berlin-Wien 1921], S. 587.

Physikalische Eigenschaften.

Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). Monoklin prismatisch (SHADWELL, *J.* **1881**, 602; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 446). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 56). F: 80—81° (CARLES, *Bl.* [2] **17**, 13), 81,32° (SSOBOLEWA, *Ph. Ch.* **42**, 80), 80,5—81,5° (korr.) (KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 259). Unzersetzt sublimierbar (CARLES, *Bl.* [2] **17**, 13). Sublimationsgeschwindigkeit: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 252. Siedet im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 285° (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2024). Kp_{15}: 170° (BERTRAM, D. R. P. 63007; *Frdl.* **3**, 895). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff (CARLES, *Bl.* [2] **17**, 13) und Eisessig, etwas weniger in kaltem Benzol; reichlich in siedendem Ligroin (Kp unter 90°), fast unlöslich in kaltem Ligroin (JANNASCH, RUMP, *B.* **11**, 1635, 1637). 1 g löst sich in 90—100 ccm

Wasser bei 14° und in 20 ccm bei 75—80° (TIEMANN, NAGAI, *B.* **10**, 211). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 186). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **18**, 607; **32**, 49. Mol.-Refr. in Eisessig: CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 93. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 914,7 Cal., bei konstantem Volumen: 914,4 Cal. (STOHMANN, *Ph. Ch.* **10**, 415). Reagiert in Lösung sauer (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 614), zerlegt Dicarbonate (CARLES, *Bl.* [2] **17**, 13) und verbindet sich mit Basen (CARLES; TIE., HAA., *B.* **7**, 614). Verhält sich bei der Titration wie eine einbasische Säure (MEYER, *M.* **24**, 836; THIEL, RÖMER, *Ph. Ch.* **63**, 742). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Natronlauge: BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 186. Elektrocapillare Funktion: GOUY, *A. ch.* [8] **8**, 319.

Chemisches Verhalten.

Vanillin gibt bei der Destillation an der Luft viel Brenzcatechin (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 618). Wird bei der Einw. des Sonnenlichtes in Gegenwart von Nitrobenzol zu Vanillinsäure oxydiert (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **38**, 3821; *G.* **36** II, 201; *R. A. L.* [5] **14** II, 382). In alkoh. Lösung geht Vanillin bei Belichtung in Dehydrodivanillin $CH_3\cdot O\cdot(HO)C_6H_2(CHO)\cdot C_6H_2(CHO)(OH)\cdot O\cdot CH_3$ (Syst. No. 851) über (CI., SI., *R. A. L.* [5] **10** I, 101), und zwar sind es ausschließlich die blauvioletten Lichtstrahlen, welche diese Wirkung hervorrufen (CI., SI., *R. A. L.* [5] **11** II, 149; *B.* **35**, 3596). Vanillin oxydiert sich, fein verteilt, an feuchter Luft langsam zu Vanillinsäure (TIEMANN, *B.* **8**, 1123). Gibt auch bei sehr vorsichtiger Behandlung mit sehr schwachen Oxydationsmitteln Vanillinsäure (TIEMANN, *B.* **9**, 415). Liefert bei der Oxydation mittels H_2O_2 in n-Natronlauge Oxyhydrochinon-2-methyläther (DAKIN, *Am.* **42**, 492). Vanillin kann durch konz. Salpetersäure zu Oxalsäure abgebaut werden (STOKKEBYE, *J.* **1864**, 613). Liefert mit sehr verd. Salpetersäure bei mäßiger Wärme Dehydrodivanillin, 5-Nitro-vanillin und 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther (BENTLEY, *Am.* **24**, 171; vgl. MENKE, BENTLEY, *Am. Soc.* **20**, 316). 5-Nitro-vanillin entsteht ferner bei der Einw. von nitrosen Gasen (HAYDUCK, *B.* **36**, 2933) oder von konz., mit nitrosen Gasen gesättigter Salpetersäure (VOGL, *M.* **20**, 384) auf äther. Vanillinlösung, bei der Einw. der berechneten Menge rauchender Salpetersäure auf Vanillin in Eisessiglösung (BENTLEY, *Am.* **24**, 173), bei der Behandlung von Vanillin mit Benzoylnitrat in Tetrachlorkohlenstoff (FRANCIS, *B.* **39**, 3802). Vanillin kann durch rauchende Salpetersäure in Pikrinsäuremethyläther übergeführt werden (MOULIN, *Bl.* [3] **29**, 279). Beim Kochen von Vanillin mit Eisenchloridlösung wird Dehydrodivanillin gebildet (TIEMANN, *B.* **18**, 3493). Beim Schmelzen mit Kali liefert Vanillin Protocatechusäure (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 617). Vanillin wird im Organismus des Kaninchens zum weitaus größten Teil zu Vanillinsäure oxydiert, die zum geringsten Teil ungepaart, zum Teil als gepaarte Schwefelsäure (PREUSSE, *H.* **4**, 209), zum Teil als gepaarte Glykuronsäure (KOTAKE, *H.* **45**, 321) ausgeschieden wird. Vanillin liefert bei Behandlung mit Natriumamalgam in Wasser oder stark verd. Alkohol 4-Oxy-3-methoxy-benzylalkohol (Vanillylalkohol) und 4.4′.α.α′-Tetraoxy-3.3′-dimethoxy-dibenzyl (Hydrovanilloin) (TIEMANN, *B.* **8**, 1125; **9**, 415). Bei der elektrolytischen Reduktion des Vanillins in verd. Alkohol entsteht Hydrovanilloin (LAW, *Soc.* **89**, 1515, 1526). Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Vanillin in Chloroform entsteht ein Chlorderivat vom Schmelzpunkt 166° (MENKE, BENTLEY, *Am. Soc.* **20**, 316). Chlorierung durch SO_2Cl_2: PERATONER, *G.* **28** I, 235. Vanillin liefert beim Bromieren in wäßr. Lösung (CARLES, *Bl.* [2] **17**, 14), in Alkohol (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 615) oder in Eisessig (DAKIN, *Am.* **42**, 493) 5-Brom-vanillin. Bei Behandlung von wäßr. Vanillinlösung mit alkoh. Jodlösung bilden sich x-Jod- und x.x-Dijod-vanillin (CARLES, *Bl.* [2] **17**, 14). Bei Behandlung von Vanillin mit Hydroxylamin entsteht Vanillinoxim (LACH, *B.* **16**, 1786). Vanillin liefert mit Alkalidisulfiten sehr leicht lösliche Doppelsalze; einer äther. Vanillinlösung wird durch Alkalidisulfit alles Vanillin entzogen (TIE., HAA., *B.* **8**, 1117). Vanillin gibt mit 1 Mol. Schwefelsäure eine Doppelverbindung (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 356), desgleichen mit 1 Mol. Orthophosphorsäure (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135). Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 180—200° in Methylchlorid und Protocatechualdehyd (TIE., HAA., *B.* **7**, 620). Beim Sättigen einer alkoh. Vanillinlösung mit H_2S bei Gegenwart von Salzsäure entsteht nur β-Tristhiovanillin

$$CH_3\cdot O\cdot(HO)C_6H_3\cdot HC{<}\begin{matrix}S-CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3\\ \qquad\quad {>}S \\ S-CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3\end{matrix}$$

(Syst. No. 2957) (WÖRNER, *B.* **29**, 143). Vanillin gibt mit alkoh. Schwefelammonium Bis-[4-oxy-3-methoxybenzyl]-disulfid (Bd. VI, S. 1113) (MANCHOT, ZAHN, *A.* **345**, 320).

Kocht man das Kaliumsalz des Vanillins mit Methyljodid und Methylalkohol, so erhält man Veratrumaldehyd (TIEMANN, *B.* **8**, 1135). Vanillin kondensiert sich mit Nitromethan in Alkohol bei Gegenwart von salzsaurem Methylamin und etwas Soda oder von Äthylamin zu ω-Nitro-4-oxy-3-methoxy-styrol (KNOEVENAGEL, WALTER, *B.* **37**, 4502). Unterwirft man gleichmolekulare Mengen Vanillin und Nitrobenzol in eisessig-schwefelsaurer Lösung der elektrolytischen Reduktion, so erhält man (unter intermediärer Bildung von β-Phenyl-

hydroxylamin) N-Phenyl-vanillinisoxim (Syst. No. 4247) (BAYER & Co., D. R. P. 96564; *Frdl.* **5**, 59; *C.* **1898** II, 80). Bei Einw. von 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und alkoh. Kali auf Vanillin entsteht Vanillin-[2.4-dinitro-phenyl]-äther (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2457), mit Pikrylchlorid entsteht auf analoge Weise Vanillinpikryläther (EI., FR., *B.* **27**, 2459). Vanillin läßt sich durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Alkali in Veratrumaldehyd überführen (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4022). Durch Erhitzen von 3 g Vanillin und 6 g β-Naphthol mit Eisessig im Druckrohr auf 190—200° erhält man ms-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-dinaphthopyran (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2412) (ROGOW, *B.* **33**, 3536). Vanillin kondensiert sich mit Phloroglucin in Alkohol bei Gegenwart von konz. Salzsäure zu 2.4.6.2'.4'.6'.4''-Heptaoxy-3''-methoxy-triphenylmethan (Phloroglucinvanillein) (Bd. VI, S. 1209), mit Pyrogallol in gleicher Weise zu Pyrogallolvanillein (ETTI, *M.* **3**, 638, 640). Gibt mit dem Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Formaldehyd, sog. Chlormethylalkohol (vgl. Bd. I, S. 580), in Gegenwart von konz. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 114194; *C.* **1900** II, 928) oder von $POCl_3$ (B. & Co., D. R. P. 120374; *C.* **1901** I, 1126) 5-Chlormethyl-vanillin (S. 277). Durch Kondensation von Vanillin mit Benzaldehyd in Gegenwart von $ZnCl_2$ entsteht Benzaldivanillin $C_6H_5\cdot CH[C_6H_2(O\cdot CH_3)(OH)\cdot CHO]_2$ (ROGOW, *B.* **34**, 3881). Vanillin setzt sich mit ω-Brom-acetophenon in Gegenwart von alkoh. Kali zu Vanillinphenacyläther um (EINHORN, VOM HOFE, *B.* **27**, 2463). Kondensiert sich mit Indanon-(1) bei Anwesenheit alkoh. Natronlauge zu 2-Vanillal-indanon-(1) (FEUERSTEIN, *B.* **34**, 414). Reagiert mit 1 Mol.-Gew. Acetylaceton in Gegenwart von etwas Diäthylamin bei 50—60° unter Bildung von Vanillal-acetylaceton $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$ mit 2 Mol.-Gew. Acetylaceton in Alkohol bei Gegenwart von etwas Diäthylamin bei 90° unter Bildung von 1-Methyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) (KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4480; vgl. KN., AL., *B.* **37**, 4479 Anm. 1). Gibt beim Erhitzen mit Benzil und Ammoniumcarbonat im Druckrohr 4.5-Diphenyl-2-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-glyoxalin (Syst. No. 3543) (RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1884). Reagiert mit 2-Acetyl-naphthol-(1) in wäßr.-alkoh. Natronlauge unter Bildung von [4-Oxy-3-methoxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton (MIŁOBĘDZKA, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **43**, 2164). Kondensiert sich mit 2-Oxy-4-methoxy-acetophenon (Päonol) in wäßr.-alkoh. Natronlauge zu [2-Oxy-4-methoxy-phenyl]-[4-oxy-3-methoxy-styryl]-keton (MI., v. KO., LA., *B.* **43**, 2163). Läßt man auf das Natriumsalz des Vanillins äther. Essigsäureanhydridlösung einwirken (TIEMANN, NAGAI, *B.* **11**, 647) oder schüttelt man eine Lösung von Vanillin in n-Kalilauge mit äther. Essigsäureanhydridlösung (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3407), so erhält man Vanillinacetat. Erwärmt man Vanillin längere Zeit mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so resultiert neben Vanillinacetat Vanillintriacetat $(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ (TIE., NA., *B.* **8**, 1143). Durch längeres Kochen von Vanillin mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat gewinnt man 3-Methoxy-4-acetoxy-zimtsäure (Syst. No. 1112) (TIE., NA., *B.* **11**, 647; vgl. TIE., *B.* **9**, 54, 416). Durch Erhitzen von Vanillin und Chloressigsäure mit überschüssiger Kalilauge (D: 1,3) erhält man 2-Methoxy-4-formyl-phenoxyessigsäure; bei zu lange fortgesetztem Erhitzen entsteht 2-Methoxy-4-carboxy-phenoxyessigsäure (ELKAN, *B.* **19**, 3055). Einw. von Benzoylnitrat auf Vanillin s. S. 251. Vanillin kondensiert sich mit Malonester bei Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin zu Vanillal-bis-malonester (KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4481). Liefert mit Cyanessigester und Ammoniak das Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364) (PICCININI, *C.* **1904** II, 902). Reagiert mit Cyanacetamid bei Gegenwart von Ammoniak unter Bildung von Vanillal-cyanacetamid $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:C(CN)\cdot CO\cdot NH_2$ (Syst. No. 1164) (PI., *C.* **1904** II, 903). Läßt man Chlorameisensäureäthylester auf eine mit konz. Kalilauge versetzte alkoh. Lösung von Vanillin einwirken, so resultiert Vanillinkohlensäureäthylester (ZIMMER & Co., D. R. P. 101684; *C.* **1899** I, 1174). Vanillin reagiert mit einer aus Kaliumcyanat und salzsaurem Hydroxylamin in eiskaltem Wasser hergestellten (Isohydroxylharnstoff enthaltenden) Lösung in Gegenwart von etwas Salpetersäure unter Bildung von N-Carbaminyl-vanillinisoxim (Syst. No. 4247) (CONDUCHÉ, *A. ch.* [8] **13**, 56). Gibt beim Kochen mit Salicylsäure unter Zusatz von P_2O_5 in äther. Lösung Vanillinsalicylat (Syst. No. 1060) (MADSEN, *Ar.* **247**, 68, 76). Mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester kondensiert sich Vanillin in Alkohol in Gegenwart von etwas Piperidin bei 70° zu Vanillal-acetessigester (Syst. No. 1437) (KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4476). Mit 2 Mol.-Gew. Acetessigester erhält man unter denselben Bedingungen bei 90° 1-Methyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-cyclohexanol-(1)-on-(5)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester (Syst. No. 1490) (KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4477, 4479 Anm. 1). Vanillin kondensiert sich mit Oxalessigester und Ammoniak zu 4.5-Dioxo-2-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3373) (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* **138**, 979; *A. ch.* [8] **12**, 33). Beim Schütteln von Vanillin in alkal. Lösung mit Benzolsulfochlorid bildet sich Vanillinbenzolsulfonat (Syst. No. 1520) (GEORGESCO, *C.* **1900** I, 543). Vanillin gibt nicht die Aldehyd-

reaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **17** II, 366; A., CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **18** I, 221). Kocht man Vanillin mit saurem oxalsaurem Diacetonamin (Bd. IV, S. 322) und Alkohol, so entsteht oxalsaures 4-Oxo-2.2-dimethyl-6-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-piperidin (Syst. No. 3240) (HEINTZ, *A.* **194**, 54). Beim Erwärmen von Vanillin mit Anilin in Alkohol entsteht Vanillal-anilin (Syst. No. 1604) (OTT, *M.* **26**, 342). Durch Erhitzen von Vanillin mit Dimethylanilin und $ZnCl_2$ erhält man 4-Oxy-3-methoxy-4'.4''-bis-[dimethylamino]-triphenylmethan (Syst. No. 1869) (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* **17**, 1895). Kondensation von Vanillin mit β-Naphthylamin in Gegenwart von Salzsäure: ROGOW, *J. pr.* [2] **72**, 319. Vanillin reagiert mit β-Naphthylamin und Brenztraubensäure beim Erhitzen in alkoh. Lösung unter Bildung von α-[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-β-naphthocinchoninsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3353) (DOEBNER, FELBER, *B.* **27**, 2029). Liefert beim Verschmelzen mit β-Phenyl-hydroxylamin N-Phenyl-vanillinisoxim (PLANCHER, PICCININI, *R. A. L.* [5] **14** II, 40). Bildet mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid bei Wasserbadtemperatur Isoeugenol (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **132**, 563; *Bl.* [4] **3**, 308).

$HO_2C \cdot \quad \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$ (N)

Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf Vanillin entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{16}O_3N_4$ (s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193) (PUXEDDU, *G.* **37** I, 592). Beim Erhitzen von Vanillin mit Chinaldin und $ZnCl_2$ bildet sich 2-[4-Oxy-3-methoxy-styryl]-chinolin (Syst. No. 3142) (NENCKI, *B.* **27**, 1974). Vanillin kondensiert sich mit Oxindol in siedender alkoh. Lösung bei Gegenwart einer Spur Piperidin zu 2-Oxo-3-vanillalindolin (Syst. No. 3240) (WAHL, BAGARD, *Bl.* [4] **5**, 1038). Durch Erhitzen von Vanillin mit 1 Mol.-Gew. 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) auf 140° entsteht 3-Methyl-1-phenyl-4-vanillal-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3636); mit 2 Mol.-Gew. 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon erhält man bei 160° als Hauptprodukt Vanillal-bis-[3-methyl-1-phenyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4172) (TAMBOR, *B.* **33**, 867, 868). Aus Vanillin und 3-Phenyl-isoxazolon-(5) erhält man durch Kochen in alkoh. Lösung 3-Phenyl-4-vanillal-isoxazolon-(5) (Syst. No. 4300) (WAHL, MEYER, *C. r.* **146**, 639; *Bl.* [4] **3**, 954). Rhodaninsäure (Rhodanin) kondensiert sich in alkoh. Lösung bei Gegenwart von HCl mit Vanillin zu Vanillal-rhodaninsäure

$(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CH:C$——S
$OC \cdot NH \cdot CS$

(Syst. No. 4300) (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 41; *G.* **36** II, 139). Analoge Verbindungen entstehen aus Vanillin und N-Alkyl-rhodaninsäuren beim Kochen in Eisessig (ANDREASCH, ZIPSER, *M.* **25**, 163). Vanillin gibt beim Kochen mit Cotarnin bei Gegenwart von alkoh. Kali eine Verbindung $C_{20}H_{17}O_4N$ (s. bei Cotarnin, Syst. No. 4426) (RENZ, HOFFMANN, *B.* **37**, 1963).

Physiologisches Verhalten.

Verhalten von Pflanzen gegen Vanillin: CIAMICIAN, RAVENNA, *G.* **38** I. 696). Verhalten des Vanillins im Organismus des Kaninchens s. S. 251. Ein Kaninchen starb erst nach Verabreichung von 20 g Vanillin, die ihm im Laufe von 10 Tagen beigebracht wurden (PREUSSE, *H.* **4**, 209). Vanillin ist der Träger des Geruchs und Geschmacks der Vanille (TIEMANN, *B.* **7**, 614). Weiteres über das physiologische Verhalten des Vanillins s. WITTE in ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. I [Berlin 1911], S. 839.

Verwendung.

Vanillin wird als Geschmacksstoff in der Bäckerei, als Riechstoff in der Parfümerie verwendet.

Analytisches.

Farbenreaktionen. Eine wäßr. Lösung von Vanillin wird durch $FeCl_3$ wenig intensiv, aber doch deutlich blauviolett gefärbt (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2024). Eine wäßr. Lösung von Vanillin nimmt nach Zusatz von Ammoniak und Erwärmen durch Natriumhypobromit Bernsteinfärbung an (DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* **30**, 1421). Vanillin in Wasser und der nötigen Menge Natriumhydroxyd gelöst, gibt bei allmählichem Zusatz zu einer überschüssigen ammoniakalischen Kaliumferricyanidlösung eine goldgelbe Färbung (CANDUSSIO, *Ch. Z.* **24**, 300). Versetzt man Vanillin mit einem Gemisch von Phenol und konz. Schwefelsäure und macht dann alkalisch, so erhält man bereits in der Kälte eine rote Färbung (KASTLE, *C.* **1906** I, 1575). Vanillin liefert in konz. Schwefelsäure mit α-Naphthol eine blaurote, mit β-Naphthol eine smaragdgrüne Färbung (WELMANS, *C.* **1898** II, 830). Gibt mit Resorcin und Schwefelsäure eine zinnoberrote (SINGER, *M.* **3**, 401), mit Resorcin und Salzsäure eine blauviolette, sehr vergängliche Färbung (ETTI, *M.* **3**, 643), mit Phloroglucin und Schwefelsäure (SINGER, *M.* **3**, 401) oder Phloroglucin und Salzsäure eine rote Färbung (LINDT, *Fr.* **26**, 260; vgl. indessen HARTWICH, WINCKEL, *Ar.* **242**, 464). Wird durch schwefelsaures Anilin gelb gefärbt (SINGER, *M.* **3**, 400). Gibt mit Thiophen und konz. Schwefelsäure bei Zusatz von Alkohol eine stark grüne bis blaugrüne Färbung

(IHL, *Ch. Z.* **14**, 1707). Gibt mit Pyrrol in Gegenwart von Salzsäure in alkoh. Lösung beim Erhitzen eine intensiv rote Färbung (IHL, *Ch. Z.* **14**, 1571). Liefert mit Indol bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure eine kirschrote Färbung (SINGER, *M.* **3**, 400, 401). Farbenreaktionen vieler organischer Verbindungen mit Vanillin-Schwefelsäure (Vanillin-Salzsäure): FLEIG, *Bl.* [4] **3**, 1038; ARNOULD, GORIS, *C.* **1909** I, 2019. — Prüfung auf Reinheit s. LUNGE, BERL, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, Bd. III [Berlin 1911], S. 1003. — Quantitative Bestimmung. Bestimmung des Vanillins als β-Naphthylhydrazon oder besser als p-Brom-phenylhydrazon: HANUŠ, *C.* **1900** II, 693, als m-Nitro-benzoylhydrazon: HANUŠ, *C.* **1906** I, 89. Bestimmung des Vanillins durch Überführung in Pikrinsäuremethyläther und Bestimmung des letzteren auf colorimetrischem Wege: MOULIN, *Bl.* [3] **29**, 278. Bestimmung des Vanillins durch Lösen in $n/_2$-Kalilauge und Zurücktitrieren der überschüssigen Lauge mit $n/_2$-Salzsäure gegen Phenolphthalein: WELMANS, *C.* **1898** II, 830; vgl. H. MEYER, *M.* **24**, 837, durch Bindung an $KHSO_3$ und Titration der nicht gebundenen schwefligen Säure mit $n/_{10}$-Jodlösung: RIPPER, *M.* **21**, 1084. — Bestimmung in der Vanille. In einer Stöpselflasche bleiben 30—50 g fein zerschnittene Vanille 6—8 Stdn. mit $1-1^1/_2$ Liter Äther stehen; dann wird der Rückstand noch einmal mit 800—1000 ccm Äther extrahiert, der Äther durch ein Filter abgezogen und der Rückstand ein drittes Mal mit 500—600 ccm Äther extrahiert. Jetzt bringt man die Vanille auf das Filter, wäscht sie mit Äther aus und destilliert den Äther bis auf 150—200 ccm ab. Die äther. Lösung schüttelt man 10—20 Minuten lang mit 200 ccm eines Gemisches gleicher Teile Wasser und gesättigter Natriumdisulfitlösung, gießt die Disulfitlösung ab und schüttelt die äther. Lösung nochmals mit 50 ccm Wasser und 50 ccm Disulfitlösung. Alle Disulfitlösung wird nun mit 180—200 ccm reinen Äthers ausgeschüttelt und dann in einem passenden Gefäß durch Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (auf 100 ccm Disulfitlösung 150 ccm Schwefelsäure, bestehend aus 3 Vol. konz. Schwefelsäure und 5 Vol. H_2O) zerlegt. Man schüttelt sie dann 3—4 mal mit je 400—500 ccm Äther aus, verdunstet den Äther bei höchstens 50—60°, zuletzt bei Zimmertemperatur und wägt den Rückstand nach dem Trocknen über Schwefelsäure (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **8**, 1118). Bestimmung in Vanilleextrakt: HANUŠ, *C.* **1906** I, 89; HESS, PRESCOTT, *Am. Soc.* **21**, 256, 721; WINTON, SILVERMANN, *Am. Soc.* **24**, 1128; WINTON, BAILEY, *Am. Soc.* **27**, 719.

Doppelverbindungen und Salze.

Verbindung mit Schwefelsäure $C_8H_8O_3 + H_2SO_4$. F: 95—102° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **21**, 356). — Verbindung mit Orthophosphorsäure $C_8H_8O_3 + H_3PO_4$. Farblose Prismen. Leicht löslich in Äther (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* **25**, 1135).

$NaC_8H_7O_3$. Nadeln (aus Alkohol). Wenig löslich in konz. Natronlauge (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 614). — $AgC_8H_7O_3$. Weißer Niederschlag. Schwärzt sich schnell (T., H., *B.* **7**, 615). — $Mg(C_8H_7O_3)_2$. Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (CARLES, *Bl.* [2] **17**, 14). — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. Pulver (T., H., *B.* **7**, 615). — $Zn(C_8H_7O_3)_2$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser, sonst unlöslich (C., *Bl.* [2] **17**, 14). — $Pb(C_8H_7O_3)_2$. Schuppen (aus heißem Wasser) (C., *Bl.* [2] **17**, 13).

Umwandlungsprodukt des Vanillins von ungewisser Konstitution.

Glykurovanillinsäure $C_{14}H_{18}O_{11} = HO_2C\cdot[CH(OH)]_5\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ (?). *B.* Im Organismus des Kaninchens nach Vanillingabe (KOTAKE, *H.* **45**, 322). — Fällbar durch Bleiessig. Linksdrehend. Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Glykuronsäure und Vanillinsäure. — $BaC_{14}H_{16}O_{11}$. Weißes hygroskopisches Pulver. $[\alpha]_D^{19,5}$: $-37,94°$ (in Wasser; c = 1,616).

3-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-4-methyläther, Isovanillin $C_8H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. Diese Stellungsbezeichnung gilt auch für die von „Isovanillin" abgeleiteten Namen. — *B.* Aus Protocatechualdehyd durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. KOH und 1 Mol.-Gew. Methyljodid oder Methylbromid in alkoh. Lösung (BERTRAM, D. R. P. 63007; *Frdl.* **3**, 895) oder durch Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. KOH und 1 Mol.-Gew. methylschwefelsaurem Kalium in wäßr. Alkohol (BE.). Aus Protocatechualdehyd durch Schütteln mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. KOH in $n/_{10}$-Lösung und mit Dimethylsulfat, neben etwas Veratrumaldehyd und Vanillin (MEYER, *M.* **24**, 837). Aus Protocatechualdehyd-O^3-carbonsäure-methylester durch Einw. von Dimethylsulfat in alkoh.-alkal. Lösung und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit verd. Säure (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 93187; *Frdl.* **4**, 1287). Aus dem Dikaliumsalz des Protocatechualdehyds durch Behandlung mit etwa der gleichen Menge Essigsäureanhydrid, gelöst in wasserfreiem Äther, Abdestillieren des letzteren, Kochen des bei 100° getrockneten Rückstandes (Diacetylproto-

OH
$CH_3\cdot O\cdot$ ⟨benzene ring, positions 1–6⟩ $\cdot CHO$

catechualdehyd) mit Methylalkohol und Verseifen des entstandenen Isovanillinacetats mit Kalilauge (BE.). Aus Veratrumaldehyd durch Einw. von $AlCl_3$, neben Protocatechualdehyd und Vanillin (DREYFUS, D. R. P. 193958; C. **1908** I, 1112). Bei 3-stdg. Erhitzen eines Gemenges von 4 g 5.6-Dimethoxy-2-formyl-benzoesäure (Opiansäure), 30 ccm Wasser und 8 ccm Salzsäure (D: 1,106; vgl. WEGSCHEIDER, *M.* **14**, 383 Anm.) auf 160—170° neben Protocatechualdehyd (WE., *M.* **3**, 791; **14**, 383). Durch Oxydation von 4-Methoxy-3-acetoxy-zimtsäure mit Kaliumpermanganat und Verseifung des entstandenen Isovanillinacetats (TIEMANN, WILL, *B.* **14**, 968). — Säulen oder Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (V. LANG, *M.* **3**, 793; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 446). In der Kälte geruchlos; zeigt in der Wärme, z. B. beim Kochen der wäßr. Lösung, einen an Vanille und Fenchel- oder Anisöl erinnernden Geruch (WE., *M.* **3**, 793). Erweicht bei 115° und schmilzt bei 116—117° (WE., *M.* **3**, 792). Kp_{15}: 179° (BE.). Sublimiert unter geringer Zersetzung; wenig mit Wasserdämpfen flüchtig (WE., *M.* **3**, 794). Schwer löslich in kaltem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Benzol, sehr leicht in Chloroform und Essigester (WE., *M.* **3**, 793). Reagiert in wäßr. Lösung neutral (Unterschied von Vanillin) (WE., *M.* **3**, 793). Leicht löslich in NH_3 und besonders in Kalilauge; in Sodalösung nicht wesentlich löslicher als in Wasser (WE., *M.* **3**, 793). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (WE., *M.* **3**, 793). Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte kaum, wohl aber beim Kochen (WE., *M.* **3**, 793). Liefert, in Aceton gelöst, bei Behandlung mit Salpetersäure, die mit nitrosen Gasen gesättigt ist, bei höchstens 10° 2- und 6-Nitro-isovanillin, beim Eintragen in konz. Salpetersäure bei 0° oder bei längerer Behandlung mit Salpetersäure (D: 1,14) bei 10° 2.6-Dinitro-isovanillin (PSCHORR, STÖHRER, *B.* **35**, 4393). Bildet mit Alkalidisulfiten lösliche Additionsprodukte (WE., *M.* **3**, 794). Gibt die Aldehydreaktion mit Benzolsulfhydroxamsäure (ANGELI, CASTELLANA, *R. A. L.* [5] **18** I, 225). Bildet mit überschüssigem Äthylmagnesiumbromid bei Wasserbadtemperatur 4-Oxy-3-methoxy-1-isopropenyl-benzol (Isochavibetol) in einer Ausbeute von 10% (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 308).

3.4-Dimethoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-dimethyläther, Vanillinmethyläther, Veratrumaldehyd $C_9H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. Diese Stellungsbezeichnung gilt auch für die von „Veratrumaldehyd" abgeleiteten Namen. — *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Veratrol mit wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Kochen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *B.* **31**, 1152). Beim Kochen von Vanillinkalium mit Methyljodid und Methylalkohol (TIEMANN, *B.* **8**, 1135; STOBBE, *A.* **380**, 76 Anm.). Aus Vanillin und Dimethylsulfat bei Zugabe von Kalilauge (V. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4022; DECKER, KOCH, *B.* **40**, 4794). Aus Vanillin und Dimethylsulfat bei Gegenwart von NaOH in methylalkoholischer Lösung (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1079). Aus 3.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure durch Kochen mit Anilin und Zersetzung des entstandenen Anils (Kp_{10}: 235°) mit siedender Schwefelsäure (BOUVEAULT, *C. r.* **122**, 1544; *Bl.* [3] **17**, 946; Fabr. de Thann et Mulhouse, D. R. P. 94018; *Frdl.* **4**, 129). Aus Opiansäure $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CHO)\cdot CO_2H$ durch Destillation des Natriumsalzes mit Natronkalk (BECKETT, WRIGHT, *J.* **1876**, 808). Bei der Oxydation von Laudanosin mit Braunstein und Schwefelsäure auf dem Dampfbade, neben 4.5-Dimethoxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd (Syst. No. 3136) und einer Verbindung $C_{18}H_{20}O_4$ (s. bei Laudanosin, Syst. No. 3176) (PYMAN, *Soc.* **95**, 1269). Bei der Oxydation von N-Benzoyl-tetrahydropapaverin (Syst. No. 3176) mit Braunstein und Schwefelsäure auf dem Dampfbade, neben 6.7-Dimethoxy-isochinolin-dihydrid-(3.4) und Benzoesäure (PYMAN, *Soc.* **95**, 1617). — *Darst.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 25 g Veratrol, 20 g Benzol, 30 g wasserfreier Blausäure und 25 g $AlCl_3$ (zuletzt 7 Stdn. bei 35—40°) und Einleiten von Dampf in das mit Eis und Salzsäure zersetzte Reaktionsprodukt (GATTERMANN, *A.* **357**, 367). Durch Schütteln einer Lösung von 25 g Vanillin in etwa 70 ccm 10%iger Natronlauge mit 16,8 ccm Dimethylsulfat (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 75 Anm.). — Nadeln (aus Äther, Toluol, Ligroin oder Tetrachlorkohlenstoff). Riecht deutlich nach Vanille (TIEMANN, *B.* **8**, 1136). F: 58° (V. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4022), 47° (JULIUSBERG, *B.* **40**, 119), 43—44° (GATTERMANN, *A.* **357**, 367), 43° (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 309), 42—43° (korr.) (PYMAN, *Soc.* **95**, 1270), 42—43° (TIE., *B.* **11**, 663 Anm. 5), 42° (STOBBE, *A.* **380**, 76 Anm.). Kp: 285° (TIE., *B.* **8**, 1135); Kp: 280° (FR., CU., *G.* **38** II, 75 Anm.); Kp: 281° (korr.); Kp_{53}: 198—201° (korr.) (PY., *Soc.* **95**, 1270); Kp_{10}: 154—155° (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 946). Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslicher in heißem, leicht in Alkohol und Äther (TIE., *B.* **8**, 1138). — Gibt bei der Oxydation Veratrumsäure (TIE., *B.* **8**, 1136), z. B. mit $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (BECKETT, WRIGHT, *J.* **1876**, 808) oder mit Kaliumhypobromitlösung (V. KO., TA., *B.* **39**, 4022). Liefert mit konz. Salpetersäure 6-Nitro-veratrumaldehyd (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3412), neben wenig 4-Nitro-veratrol (SALWAY, *Soc.* **95**, 1163). Gibt in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda behandelt 3.4-Dimethoxy-benzaldoxim (JULIUSBERG, *B.* **40**, 120). Vereinigt sich mit

Natriumdisulfit zu einer krystallinischen Doppelverbindung (PICTET, GAMS, *B.* **42**, 2949). Bei der Einw. von Aluminiumchlorid entstehen Protocatechualdehyd, Vanillin und Isovanillin (DREYFUS, D. R. P. 193958; *C.* **1908** I, 1112). Liefert mit Phloroglucintrimethyläther in siedender alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas HCl 2.4.6.2'.4'.6'.3''.4''-Oktamethoxy-triphenylmethan (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4020). Reagiert mit 2-Oxy-acetophenon in wäßr.-alkoh. Natronlauge unter Bildung von [2-Oxy-phenyl]-[3.4-dimethoxy-styryl]-keton (BERSTEIN, FRASCHINA, v. KOSTANECKI, *B.* **38**, 2178). Analog verläuft die Kondensation mit 2-Acetyl-naphthol-(1) (BIGLER, v. KOSTANECKI, *B.* **39**, 4034), mit 2-Oxy-4-methoxy-acetophenon (Päonol) (HUMMEL, PERKIN, *Soc.* **85**, 1468) sowie mit 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon (TUTIN, CATON, *Soc.* **97**. 2067). Die Natriumdisulfitverbindung des Veratrumaldehyds setzt sich mit Kaliumcyanidlösung zum 3.4-Dimethoxy-mandelsäure-nitril um (PICTET, GAMS, *B.* **42**, 2949). Veratrumaldehyd reagiert mit Essigester und Natrium unter Bildung von 3.4-Dimethoxy-zimtsäure-äthylester, mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen unter Bildung von 3.4-Dimethoxy-zimtsäure (PERKIN, SCHIESS, *Soc.* **85**, 164). Die Kondensation von Veratrumaldehyd mit Cyanessigester und NH_3 ergibt das Ammoniumsalz des 2.6-Dioxy-4-[3.4-dimethoxy-phenyl]-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364), neben 3.4-Dimethoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylester (Syst. No. 1164) und 3.4-Dimethoxy-α-cyan-hydrozimtsäure-amid (Syst. No. 1163) (PICCININI, *C.* **1904** II, 903). Durch Erhitzen von Veratrumaldehyd mit Bernsteinsäurediäthylester und Natriumäthylat in absol. Äther und Verseifen des Reaktionsproduktes mit kochendem Barytwasser gewinnt man α.δ-Bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-fulgensäure $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot C(CO_2H):CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ und γ-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-itaconsäure $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (STOBBE, LEUNER, *A.* **380**, 76). Durch Erhitzen von Veratrumaldehyd mit o-oxy-phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid gewinnt man 2-Oxo-3-[3.4-dimethoxy-benzal]-cumaran (s. nebenstehende Formel); mit o-methoxy-phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid 3.4-Dimethoxy-α-[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure (CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 833, 836). Veratrumaldehyd bildet mit der äquimolekularen Menge Äthylmagnesiumbromid bei mäßiger Wärme Äthyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-carbinol, mit einem Überschuß von Äthylmagnesiumbromid Isoeugenolmethyläther (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 309).

$C_6H_4<^{C(:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2)}_{O\text{———}CO}$

4-Oxy-3-äthoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-äthyläther $C_9H_{10}O_3 = (HO)(C_2H_5\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Brenzcatechinmonoäthyläther, Chloroform und Natronlauge neben 2-Oxy-3-äthoxy-benzaldehyd, welcher durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf abzutrennen ist (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 90395; *Frdl.* **4**, 1289). Durch Erhitzen von Protocatechualdehyd in alkoh. Kali mit Äthylhalogeniden oder äthylschwefelsaurem Natrium auf 130° unter Druck, neben Protocatechualdehyd-diäthyläther (Ch. F. SCH., D. R. P. 81071; *Frdl.* **4**, 1281). Durch Erhitzen von Protocatechualdehyd-3-äthyläther-4-benzyläther mit konz. Salzsäure (Ch. F. SCH., D. R. P. 85196; *Frdl.* **4**, 1284). Durch Kochen von Protocatechualdehyd-3-äthyläther-4-benzolsulfonat mit Natronlauge unter Luftabschluß (Ch. F. SCH., D. R. P. 81352; *Frdl.* **4**, 1285). — Schüppchen (aus Wasser). Riecht intensiv nach Vanille; F: 77,5° (Ch. F. SCH., D. R. P. 81071).

3-Methoxy-4-äthoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-äthyläther, Vanillinäthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Beim Kochen von Vanillinkalium mit Äthyljodid und absol. Alkohol (TIEMANN, *B.* **8**, 1129). — Prismen. F: 64—65°. Sublimiert unzersetzt. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Oxydation 3-Methoxy-4-äthoxy-benzoesäure.

3.4-Diäthoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-diäthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Brenzcatechindiäthyläther analog der Bildung des Veratrumaldehyds (GATTERMANN, *A.* **357**, 368). — Farbloses Öl. Kp: 278—280°.

4-Oxy-3-propyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-propyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (HO)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd-3-propyläther-4-benzyläther durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 85196; *Frdl.* **4**, 1284). Aus Protocatechualdehyd-4-benzolsulfonat durch Überführung in Protocatechualdehyd-3-propyläther-4-benzolsulfonat und Verseifung desselben durch kochende Natronlauge bei Luftabschluß (Ch. F. SCH., D. R. P. 81352; *Frdl.* **4**, 1285). — Nädelchen (aus Wasser). F: 82° (Ch. F. SCH., D. R. P. 85196).

4-Oxy-3-isopropyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-isopropyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (HO)[(CH_3)_2CH\cdot O]C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd-3-isopropyläther-4-benzyläther durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 85196; *Frdl.* **4**, 1284). — Dickes Öl.

4-Oxy-3-isobutyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-isobutyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (HO)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O]C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd-3-isobutyl-

äther-4-benzyläther durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 85196; *Frdl.* **4**, 1284). Aus Protocatechualdehyd-4-benzolsulfonat durch Überführung in Protocatechualdehyd-3-isobutyläther-4-benzolsulfonat und Verseifung desselben durch kochende Natronlauge unter Luftabschluß (Ch. F. SCH., D. R. P. 81532; *Frdl.* **4**, 1285). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94° (Ch. F. SCH., D. R. P. 85196).

3-Methoxy-4-[2.4-dinitro-phenoxy]-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-[2.4-dinitro-phenyläther], Vanillin-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{14}H_{10}O_7N_2$ = $[(O_2N)_2C_6H_3\cdot O](CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Isoeugenol-[2.4-dinitrophenyl]-äther (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2457). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. alkoh. Kali in eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Vanillin und 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (E., F.). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 131°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kali Vanillin.

3-Methoxy-4-[2.4.6-trinitro-phenoxy]-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-[2.4.6-trinitro-phenyläther], Vanillinpikryläther $C_{14}H_9O_9N_3$ = $[(O_2N)_3C_6H_2\cdot O](CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Beim Oxydieren von 5 g Isoeugenolpikryläther, gelöst in Eisessig, mit 2,7 g Chromsäure (EINHORN, FREY, *B.* **27**, 2459). Aus Vanillin, Pikrylchlorid und alkoh. Kali (E., F.). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 114—116°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kali Vanillin. Mit Phenylhydrazin entsteht sofort Pikrylphenylhydrazin $C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_2(NO_2)_3$.

4-Oxy-3-benzyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-benzyläther $C_{14}H_{12}O_3$ = $(HO)(C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Neben Protocatechualdehyd-dibenzyläther und Protocatechualdehyd-4-benzyläther durch Erhitzen von Protocatechualdehyd mit Benzylchlorid und alkoh. Kali (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 82816; *Frdl.* **4**, 1283). — F: 113—114°.

3-Oxy-4-benzyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-4-benzyläther $C_{14}H_{12}O_3$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Neben Protocatechualdehyd-dibenzyläther und Protocatechualdehyd-3-benzyläther durch Erhitzen von Protocatechualdehyd mit Benzylchlorid und alkoh. Kali (Ch. F. SCH., D. R. P. 82816; *Frdl.* **4**, 1282). Durch Kochen des Kaliumsalzes des Protocatechualdehyds in wäßr. Lösung mit Benzylchlorid (Ch. F. SCH.). — Blätter (aus Alkohol). F: 122°.

3-Methoxy-4-benzyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-benzyläther, Vanillinbenzyläther $C_{15}H_{14}O_3$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation von Isoeugenolbenzyläther mit $K_2Cr_2O_7$ + Schwefelsäure (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 65937; *Frdl.* **3**, 897). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 63—64°. — Gibt beim Stehen mit rauchender Salzsäure Vanillin.

3-Äthoxy-4-benzyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-äthyläther-4-benzyläther $C_{16}H_{16}O_3$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)(C_2H_5\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd-4-benzyläther durch Erwärmen mit Äthyljodid in alkoh. Kali (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 85196; *Frdl.* **4**, 1283). — Undeutliche Kryställchen. F: 57°. — Liefert beim Stehen mit konz. Salzsäure Protocatechualdehyd-3-äthyläther.

3-Propyloxy-4-benzyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-propyläther-4-benzyläther $C_{17}H_{18}O_3$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd-4-benzyläther mit Propyljodid und alkoh. Kali (Ch. F. SCH., D. R. P. 85196; *Frdl.* **4**, 1284). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 74°.

3-Isopropyloxy-4-benzyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-isopropyläther-4-benzyläther $C_{17}H_{18}O_3$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)[(CH_3)_2CH\cdot O]\cdot C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd-4-benzyläther mit Isopropyljodid und alkoh. Kali (Ch. F. SCH., D. R. P. 85196; *Frdl.* **4**, 1284). — Dickes Öl. — Liefert beim Stehen mit konz. Salzsäure Protocatechualdehyd-3-isopropyläther.

3-Isobutyloxy-4-benzyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-isobutyläther-4-benzyläther $C_{18}H_{20}O_3$ = $(C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O]C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Aus Protocatechualdehyd-4-benzyläther mit Isobutyljodid und alkoh. Kali (Ch. F. SCH., D. R. P. 85196; *Frdl.* **4**, 1284). — Nadeln (aus Petroläther). F: 42,5°. — Gibt beim Stehen mit konz. Salzsäure Protocatechualdehyd-3-isobutyläther.

Trimethylenglykol-bis-[2-methoxy-4-formyl-phenyläther], Trimethylen-di-vanillin $C_{19}H_{20}O_6$ = $CH_2[CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CHO]_2$. *B.* Aus Vanillin, Natriumäthylat und Trimethylenbromid (GATTERMANN, *A.* **357**, 381). — Nadeln (aus Alkohol). Geruchlos. F: 145—146°.

Methylenglykol-bis-[2-methoxy-4-formyl-phenyläther], Methylen-di-vanillin $C_{17}H_{16}O_6$ = $CH_2[O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)(CHO)]_2$. *B.* Durch Oxydation von Methylen-di-isoeugenol mit Chromsäure in Eisessig (PÉRIGNE, LESAULT & Co., D. R. P. 75264, 76061; *Frdl.* **3**, 898; **4**, 1272). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 155—156°. — Wird durch Erwärmen mit PCl_5 und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser in Vanillin übergeführt.

3.4-Bis-methoxymethoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-bis-methoxymethyläther $C_{11}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von Chlormethyläther $CH_2Cl \cdot O \cdot CH_3$ auf Protocatechualdehyd in Gegenwart von absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung (HERING, BAUM, D. R. P. 209608; *C.* **1909** I, 1681). — Krystalle (aus Ligroin). F: 60°. $Kp_{12,5}$: 188—189°.

3-Methoxy-4-phenacyloxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-phenacyläther, Vanillinphenacyläther $C_{16}H_{14}O_4 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Beim Eintragen von alkoh. Kali in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Vanillin und 1 Mol.-Gew. ω-Brom-acetophenon in Alkohol (EINHORN, VON HOFE, *B.* **27**, 2463). Entsteht neben dem Phenacyläther der Vanillinsäure bei allmählichem Eintragen von 44,8 ccm 5%iger Kaliumpermanganatlösung in die Lösung von 2 g Isoeugenolphenacyläther in 120 ccm Aceton (E., v. H.). — Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 128°. — Gibt mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon $(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Glykosido-vanillin, Glykovanillin $C_{14}H_{18}O_8 = (C_6H_{11}O_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CHO$ s. bei Coniferin, Syst. No. 4776.

4-Methoxy-3-acetoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-4-methyläther-3-acetat, Isovanillinacetat $C_{10}H_{10}O_4$ $(CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Isovanillin mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid (PSCHORR, STOEHRER, *B.* **35**, 4397). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 64°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in heißem Wasser. — Beim Nitrieren entsteht das 5-Nitro-isovanillin-acetat.

3-Methoxy-4-acetoxy-benzaldehyd, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-acetat, Vanillinacetat $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Bei längerem Stehen von bei 100° getrocknetem Vanillinnatrium mit einer äther. Lösung von Essigsäureanhydrid (TIEMANN, NAGAI, *B.* **11**, 647). Die Lösung von Vanillin in n-Kalilauge wird mit wenig mehr als der berechneten Menge in Äther gelöstem Essigsäureanhydrid einige Male durchgeschüttelt (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3407). Aus Eugenolacetat durch Oxydation mit $KMnO_4$ in schwach saurer Lösung in geringer Menge (T., *B.* **9**, 53, 419; **10**, 1907) oder durch Behandlung mit CrO_2Cl_2 in Schwefelkohlenstoff und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (PREU, *B.* **29** Ref., 813). Aus Isoeugenolacetat durch Oxydation (HAARMANN & REIMER, D. R. P. 57568; *Frdl.* **3**, 864) mit Chromsäure in Gegenwart von Sulfanilsäure (FRITZSCHE & Co., Verona Chemical Co., D. R. P. 207702; *C.* **1909** I, 1207), ferner durch Behandlung mit CrO_2Cl_2 in Schwefelkohlenstoff und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (PREU, *B.* **29** Ref., 813). Bei der Oxydation von 3-Methoxy-4-acetoxy-phenylessigsäure mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lösung in geringer Menge (T., N., *B.* **10**, 203) oder beim Erhitzen des Natriumsalzes genannter Säure mit Kaliumchromat in wäßr. Lösung (MEISSNER, D. R. P. 17107; *Frdl.* **1**, 584). — Nadeln (aus Äther). F: 77°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther; verbindet sich mit Alkalidisulfiten (T., N., *B.* **11**, 647). — Liefert mit rauchender Salpetersäure 2-Nitro-vanillin-acetat (P., S.). Wird beim Erwärmen mit Kalilauge zu Vanillin verseift (T., *B.* **9**, 53).

Kohlensäure-methylester-[6-oxy-3-formyl-phenylester], Protocatechualdehyd-O³-carbonsäure-methylester, Protocatechualdehyd-3-kohlensäure-methylester $C_9H_8O_5 = (HO)(CH_3 \cdot O_2C \cdot O)C_6H_3 \cdot CHO$. *B* Neben Protocatechualdehyd-O⁴-carbonsäure-methylester durch Behandlung des Monokaliumsalzes des Protocatechualdehyds mit Chlorameisensäuremethylester in Chloroform (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 93187; *Frdl.* **4**, 1286). Beim Vermischen der Lösungen von 4-Dichlormethyl-brenzcatechincarbonat (Syst. No. 2742) und trocknem Natriumacetat in Methylalkohol (PAULY, ALEXANDER, *B.* **42**, 2352). — F: 93° (P., A.). Löslich in Äther (P., A.). — Geht beim Kochen mit Wasser in Protocatechualdehyd über (G., M. & C.). Läßt sich durch Behandlung mit Dimethylsulfat in alkoh.-alkal. Lösung und Kochen des Reaktionsproduktes in saurer Lösung in Isovanillin überführen (G., M. & C.).

Kohlensäure-methylester-[2-oxy-4-formyl-phenylester], Protocatechualdehyd-O⁴-carbonsäure-methylester, Protocatechualdehyd-4-kohlensäure-methylester $C_9H_8O_5 = (CH_3 \cdot O_2C \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Entsteht neben Protocatechualdehyd-O³-carbonsäure-methylester beim Behandeln des Monokaliumsalzes des Protocatechualdehyds in Chloroform mit Chlorameisensäuremethylester (GILLIARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 93187; *Frdl.* **4**, 1286). — F: 98—99°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Äther, Alkohol und Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Wasser Protocatechualdehyd. Läßt sich durch Behandeln mit Dimethylsulfat in alkoh.-alkal. Lösung und Kochen des Reaktionsproduktes in saurer Lösung in Vanillin überführen.

Kohlensäure-äthylester-[2-methoxy-4-formyl-phenylester], Protocatechualdehyd-3-methyläther-O⁴-carbonsäure-äthylester, Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-kohlensäure-äthylester, Vanillinkohlensäureäthylester $C_{11}H_{12}O_5 = (C_2H_5 \cdot O_2C \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CHO$. *B.* Aus Vanillin und Chlorameisensäureäthylester unter Zusatz

von alkoh. Kali (ZIMMER & Co., D. R. P. 101684; *C.* **1899** I, 1174). — Nadeln. Riecht ganz schwach nach Vanille. F: 74—75°. Sehr wenig löslich in Wasser.

2-Methoxy-4-formyl-phenoxyessigsäure, Protocatechualdehyd-3-methyläther-O⁴-essigsäure, Vanillin-O-essigsäure, Vanillinglykolsäure $C_{10}H_{10}O_5 = (HO_2C\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Man schmilzt Vanillin mit 1 Mol.-Gew. Chloressigsäure zusammen und erhitzt das Gemenge mit überschüssiger Kalilauge (D: 1,3) 4 Stdn. lang auf dem Wasserbade (ELKAN, *B.* **19**, 3055). Bei allmählichem Eintragen von 21,1 g $KMnO_4$, gelöst in 525 g Wasser und 16 g 50%iger Essigsäure, in die Lösung von 21,6 g 2-Methoxy-4-propenyl-phenoxyessigsäure (Bd. VI, S. 958) in 200 g Wasser und 4 g NaOH (GASSMANN, KRAFFT, *B.* **28**, 1871). — Nadeln (aus Wasser). F: 188° (E.), 188—189° (G., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und in heißem Wasser (E.). — Liefert mit Natriumdisulfit ein schwerlösliches Doppelsalz (E.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 80—90° unter Druck Vanillin (MAJERT, D. R. P. 82924; *Frdl.* **4**, 1275), desgleichen durch Behandlung mit PCl_5 bei 130° und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit kochendem Wasser (GA., KR., *B.* **28**, 1872). — Kupfersalz. In Wasser leicht löslich (E.). — $AgC_{10}H_9O_5$. Niederschlag (E.).

Schwefelsäure-mono-[2-methoxy-4-formyl-phenylester], Protocatechualdehyd-3-methyläther-4-schwefelsäure, Vanillinschwefelsäure $C_8H_8O_6S = (HO_3S\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CHO$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus isoeugenolschwefelsaurem Kalium bei Einw. von Ozon in wäßr. Lösung bei 60° (VERLEY, *Bl.* [3] **25**, 48). — Kaliumsalz. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 200°. Sehr leicht löslich in Wasser. Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Vanillin.

3-Methoxy-4-acetoxy-benzaldiacetat, Protocatechualdehyd-3-methyläther-triacetat, Vanillin-triacetat $C_{14}H_{16}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben Vanillinacetat bei mehrstündigem Erhitzen von Vanillin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; man fällt das Produkt mit Wasser, löst den Niederschlag in Äther und schüttelt die äther. Lösung mit Natriumdisulfitlösung, wodurch Vanillin und Vanillinacetat entfernt werden (TIEMANN, NAGAI, *B.* **8**, 1143). — Sechsseitige Tafeln. Riecht nicht nach Vanille. F: 88—89°.

3.4-Dioxy-benzaldoxim, Protocatechualdoxim $C_7H_7O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Protocatechualdehyd und salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol unter Zusatz von Soda (WEGSCHEIDER, *M.* **17**, 252). — Krusten. F: 149—151° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther, sehr wenig in Chloroform und Benzol. Gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ Grünfärbung.

4-Oxy-3-methoxy-benzaldoxim, Protocatechualdehyd-3-methyläther-oxim, Vanillinoxim $C_8H_9O_3N = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Vanillin mit Hydroxylamin (LACH, *B.* **16**, 1786). Aus Glykovanillinoxim durch Spaltung mit Emulsin (TIEMANN, KEES, *B.* **18**, 1664). — Nadeln (aus Wasser). Riecht angenehm (L.). F: 117° (L.), 121—122° (T., K.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin (T., K.). — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 3-Methoxy-4-acetoxy-benzonitril (MARCUS, *B.* **24**, 3654).

N-Carbaminyl-vanillinisoxim $C_9H_{10}O_4N_2 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot HC\underset{O}{\diagdown\diagup}N\cdot CO\cdot NH_2$ bezw. $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:N(:O)\cdot CO\cdot NH_2$ s. Syst. No. 4247.

3.4-Dimethoxy-benzaldoxim, Protocatechualdehyd-dimethyläther-oxim, Vanillin-methyläther-oxim, Veratrumaldoxim $C_9H_{11}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus Vanillinmethyläther mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäßr. Alkohol (FULDA, *M.* **23**, 913 Anm.; JULIUSBERG, *B.* **40**, 120). — Krystalle (aus Ligroin). Sintert bei 87°, schmilzt bei 90° (J.); F: 88—89° (GATTERMANN, *A.* **357**, 368), 94—95° (F.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln (F.). — Gibt mit Natriumamalgam und Essigsäure 3.4-Dimethoxy-benzylamin (J.).

Dioxim des Trimethylen-di-vanillins $C_{19}H_{22}O_6N_2 = CH_2[CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH:N\cdot OH]_2$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 161—162° (GATTERMANN, *A.* **357**, 382).

Bis-[3.4-dioxy-benzal]-hydrazin, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-benzaldazin, Protocatechualdazin $C_{14}H_{12}O_4N_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Protocatechualdehyd Hydrazinsulfat und Soda (KNÖPFER, *M.* **30**, 31, 35). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 245°. Leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in Wasser. — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol das bei 176° schmelzende Phenylhydrazon des Protocatechualdehyds (Syst. No. 1997).

Bis-[4-oxy-3-methoxy-benzal]-hydrazin, 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethoxy-benzaldazin, Vanillinazin $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot OH$. F: 176° (VORLÄNDER, *B.* **39**, 807), 174—176° (KNÖPFER, *M.* **30**, 33). — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol das Phenylhydrazon des Vanillins (K.).

4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-semicarbazon, Vanillin-semicarbazon $C_9H_{11}O_3N_3$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Wurde erhalten aus [4-Oxy-3-methoxy-benzal]-anilin in Alkohol mit salzsaurem Semicarbazid und wäßr. Natriumacetatlösung (OTT, *M.* **26**, 344). — F: 229°. Schwer löslich in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, Chloroform, Äther, Ligroin usw., leicht in Eisessig.

4-Oxy-3-methoxy-benzaldehyd-thiosemicarbazon, Vanillin-thiosemicarbazon $C_9H_{11}O_2N_3S$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CS\cdot NH_2$. *B.* Aus Vanillin, gelöst in verd. Alkohol, mit wäßr. Thiosemicarbazidlösung unter Zusatz von etwas Eisessig (FREUND, SCHANDER, *B.* **35**, 2604). — Nadeln. Sintert bei 194°, ist bei 196—197° geschmolzen. Sehr leicht löslich in Aceton, löslich in Wasser, Methylalkohol, Alkohol, schwer löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin.

Bis-[3.4-dimethoxy-benzal]-hydrazin, 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzaldazin, Veratrumaldazin $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrumaldehyd durch Erwärmen mit Hydrazinsulfatlösung (GATTERMANN, *A.* **357**, 368). Aus dem Hydrazon der 3.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure durch Zersetzung (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 946). — Gelbe Blätter (aus Alkohol + Chloroform). F: 189—190° (G.), 190° (B.), 191° (VORLÄNDER, *B.* **39**, 807).

3.4-Dimethoxy-benzaldehyd-semicarbazon, Veratrumaldehyd-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_3N_3$=$(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F. 177° (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 309).

Bis-[3.4-diäthoxy-benzal]-hydrazin, 3.4.3'.4'-Tetraäthoxy-benzaldazin $C_{22}H_{28}O_4N_2$ = $(C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. Gelbe Blätter (aus Alkohol + Chloroform). F: 169—170° (GATTERMANN, *A.* **357**, 369).

Bis-[3-methoxy-4-acetoxy-benzal]-hydrazin, 3.3'-Dimethoxy-4.4'-diacetoxy-benzaldazin, Azin des Vanillinacetats $C_{20}H_{20}O_6N_2$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. F: 158° (VORLÄNDER, *B.* **39**, 807).

5-Brom-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 5-Brom-protocatechualdehyd-3-methyläther, 5-Brom-vanillin $C_8H_7O_3Br$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2Br\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. DAKIN, *Am.* **42**, 493. — *B.* Aus Vanillin in wäßr. Lösung mit Brom (CARLES, *Bl.* [2] **17**, 14) oder in alkoh. Lösung mit Bromdampf (TIEMANN, HAARMANN, *B.* **7**, 615). Aus Vanillin in Eisessiglösung mit Brom unter Zusatz von etwas Jod (TORREY, CLARKE, *Am. Soc.* **31**, 584). — *Darst.* Aus 15,2 g Vanillin in 30 ccm Eisessig mit einer Lösung von 5,4 g Brom in 20 ccm Eisessig unter Kühlung durch Wasser (DAK.). — Farblose Würfel (aus Alkohol). Geruchlos (T., H.). F: 164° (DANCKWORTT, *B.* **42**, 4166), 163—164° (DAK.), 160—161° (T., H.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser (DAK.). — Färbt sich beim Stehen gelblich (DAK.). Gibt in n-Kalilauge mit H_2O_2 6-Brom-1.4-dioxy-2-methoxy-benzol (DAK.). Geht beim Erwärmen mit Dimethylsulfat und Kalilauge in 5-Brom-veratrumaldehyd über (DAK.). Kondensation mit Phenolen: DAN.

5-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 5-Brom-protocatechualdehyd-dimethyläther, 5-Brom-veratrumaldehyd $C_9H_9O_3Br$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CHO$. *B.* Aus 5-Brom-vanillin beim Erwärmen mit überschüssigem Dimethylsulfat und 10%iger Kalilauge (DAKIN, *Am.* **42**, 494). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 65—66°. — Geht bei der Oxydation mit CrO_3 und Eisessig in 5-Brom-veratrumsäure über.

x-Brom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, x-Brom-protocatechualdehyd-dimethyläther, x-Brom-veratrumaldehyd $C_9H_9O_3Br$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2Br\cdot CHO$. *B.* Aus Veratrumaldehyd durch Brom in Chloroformlösung (PICCININI, *C.* **1905 II**, 623). Aus dem Monobromsubstitutionsprodukt des 3.4-Dimethoxy-α-cyan-zimtsäure-äthylesters durch siedende 10%ige Natronlauge (P.). — Farblose Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 151°. Bei 16° lösen 1000 Tle. Wasser 0,045 g.

2.5-Dibrom-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 2.5-Dibrom-protocatechualdehyd-dimethyläther, 2.5-Dibrom-veratrumaldehyd $C_9H_8O_3Br_2$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6HBr_2\cdot CHO$. *B.* Aus 2.5.1²- oder 2.5.1³-Tribrom-3.4-dimethoxy-1³ oder 1²-acetoxy-1-propyl-benzol (Bd. VI, S. 1123) mit CrO_3 in Eisessig (HELL, *B.* **28**, 2087). — Nadeln (aus Äther). F: 122°.

x-Jod-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, x-Jod-protocatechualdehyd-3-methyläther, x-Jod-vanillin $C_8H_7O_3I$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2I\cdot CHO$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Vanillin, gelöst in 50 g Wasser, mit 50 g Jod in Alkohol auf ca. 50° (CARLES, *Bl.* [2] **17**, 14). — Nadeln. F: 174°. Wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther.

x.x-Dijod-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, x.x-Dijod-protocatechualdehyd-3-methyläther, x.x-Dijod-vanillin $C_8H_6O_3I_2 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6HI_2\cdot CHO$. *B.* Aus Vanillin, gelöst in Wasser, und überschüssigem Jod, gelöst in Alkohol (CARLES, *Bl.* [2] **17**, 14). — Krystalle. Unlöslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Äther.

2-Nitro-3.4-dioxy-benzaldehyd, 2-Nitro-protocatechualdehyd $C_7H_5O_5N = (HO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. HAYDUCK, *B.* **36**, 3528. — *B.* Durch Einleiten nitroser Gase in eine äther. Protocatechualdehydlösung; Ausbeute: etwa 60% (H.). — Gelbe Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 176°. — Liefert mit Aceton + Alkalien keinen Tetraoxyindigo. — $K_2C_7H_3O_5N$. Dunkelrote amorphe Masse. In Wasser sehr leicht löslich.

2-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Nitro-protocatechualdehyd-3-methyläther, 2-Nitro-vanillin $C_8H_7O_5N = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus Vanillinacetat durch Eintragen in die 4-fache Menge eisgekühlter, roter, rauchender Salpetersäure und Erwärmen des entstandenen 2-Nitro-vanillin-acetats durch Erwärmen mit verd. Natronlauge (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3407). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (korr.) (P., S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwerer in heißem Chloroform, Benzol oder Wasser, wenig in kaltem Wasser, heißem Ligroin und Petroläther (P., S.). Färbt sich am Licht rasch braun (P., S.). — Gibt bei der Oxydation mittels H_2O_2 in Kalilauge 3-Nitro-1.4-dioxy-2-methoxy-benzol (DAKIN, *Am.* **42**, 493). Wird von Ferrosulfat + Ammoniak zum 2-Amino-vanillin reduziert (S., *C.* **1903** II, 31).

2-Nitro-3-oxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2-Nitro-protocatechualdehyd-4-methyläther, 2-Nitro-isovanillin $C_8H_7O_5N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Neben 6-Nitro-isovanillin beim Eintragen von 10 ccm konz., mit nitrosen Gasen gesättigter Salpetersäure in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 10 g Isovanillin in 50 ccm Aceton, wobei die Temperatur nicht über 10° steigen darf. Man trennt die Isomeren durch Einleiten von CO_2 in ihre Lösung in verd. Natronlauge, wodurch nur das 6-Nitro-isovanillin gefällt wird; durch Ansäuern des Filtrats gewinnt man das 2-Nitro-isovanillin (PSCHORR, STOEHRER, *B.* **35**, 4396). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148—149° (korr.). Etwas leichter löslich als 6-Nitro-isovanillin. — Färbt sich am Licht rasch braun.

2-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 2-Nitro-protocatechualdehyd-dimethyläther, 2-Nitro-veratrumaldehyd $C_9H_9O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. HAYDUCK, *B.* **36**, 3528. — *B.* Durch Erwärmen des Kaliumsalzes des 2-Nitro-protocatechualdehyds mit Dimethylsulfat (HAYDUCK, *B.* **36**, 2932, 3528). Aus 2-Nitro-vanillin, gelöst in n-Kalilauge, durch Erhitzen mit Methyljodid auf 100° unter Druck (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3409) oder besser durch Einw. von Dimethylsulfat auf die Lösung in verd. Kalilauge (P., *B.* **39**, 3108). Durch 3-stdg. Kochen von 2-Nitro-isovanillin mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali (P., STOEHRER, *B.* **35**, 4397). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). F: 64° (P., ST.), 63° (H., *B.* **36**, 2932). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin und Petroläther (P., ST.). — Färbt sich am Licht langsam gelb (P., S.). Wird von alkal. Permanganatlösung zu der entsprechenden Säure oxydiert (P., S.). Liefert mit Aceton + Kalilauge Tetramethoxyindigo (H., *B.* **36**, 2932). Gibt beim Erhitzen mit 2-brom-phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid 2-Nitro-3.4-dimethoxy-α-[2-brom-phenyl]-zimtsäure (P.). Analog reagiert 2-Nitro-veratrumaldehyd mit o- und p-tolylessigsaurem Natrium sowie mit homophthalsaurem Natrium (P.).

2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzaldehyd, 2-Nitro-protocatechualdehyd-3-methyläther-4-acetat, 2-Nitro-vanillin-acetat $C_{10}H_9O_6N = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Siehe bei 2-Nitro-vanillin. — Nadeln (aus Alkohol + Wasser), Prismen (aus Ligroin). F: 85—87°; sehr leicht löslich außer in kaltem Ligroin, Petroläther und Wasser; färbt sich am Licht rasch gelb (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3407).

5-Nitro-3.4-dioxy-benzaldehyd, 5-Nitro-protocatechualdehyd $C_7H_5O_5N = (HO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 5-Nitro-vanillin mit rauchender Salzsäure auf 140°; Ausbeute 75% (HAYDUCK, *B.* **36**, 2933). — Gelbe Nadeln (aus Toluol oder Wasser). F: 106°. — $K_2C_7H_3O_5N$. Schwarzvioletter Niederschlag. In Wasser mit gelbroter Farbe sehr leicht löslich.

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 5-Nitro-protocatechualdehyd-3-methyläther, 5-Nitro-vanillin $C_8H_7O_5N = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus Vanillin durch Einleiten nitroser Gase in eine eisgekühlte äther. Lösung (HAYDUCK, *B.* **36**, 2933). Durch Einw. der berechneten Menge rauchender Salpetersäure auf Vanillin in Eisessig (BENTLEY, *Am.* **24**, 173; vgl. MENKE, B., *Am. Soc.* **20**, 316). Aus Vanillin mit Benzoylnitrat in Tetrachlorkohlenstoff (FRANCIS, *B.* **39**, 3802). — *Darst.* Zu einer Lösung von 10 g Vanillin in Äther tropft man unter Kühlung 12 ccm konzentrierte, mit salpetriger Säure gesättigte Salpetersäure (VOGL, *M.* **20**, 384). — Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). Geruchlos (V.). F: 178° (F.), 176° (B.), 175—176° (H.), 172° (V.). Unlöslich in Äther, löslich in Chloroform und Schwefel-

kohlenstoff, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig (B.). Treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus (B.). — $KMnO_4$ oxydiert zu der entsprechenden Nitrovanillinsäure (B.; M., B.). Wird von Salpetersäure in 3.5-Dinitro-brenzcatechin-1-methyläther übergeführt (B.; M., B.). Reduktion des 5-Nitro-vanillins: V. Kondensation mit Resorcin: DANCKWORTT, *B.* **42**, 4169. — $KC_8H_6O_5N + H_2O$. Orangerote Krystallfasern oder Nadeln (aus Wasser). Verliert an der Luft Krystallwasser und wird bei 130° wasserfrei (H.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol (B.).

5-Nitro-3-oxy-4-methoxy-benzaldehyd, 5-Nitro-protocatechualdehyd-4-methyläther, 5-Nitro-isovanillin $C_8H_7O_5N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Das Acetat entsteht beim Eintragen von Isovanillinacetat in 4 Tle. eisgekühlte rauchende Salpetersäure; man verseift es durch Kochen mit 12 Tln. 2%iger Natronlauge (PSCHORR, STOEHRER, *B.* **35**, 4398). — Nadeln (aus Wasser). F: 113° (korr.). Leicht löslich, außer in Wasser.

5-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 5-Nitro-protocatechualdehyd-dimethyläther, 5-Nitro-veratrumaldehyd $C_9H_9O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Aus 5-Nitro-isovanillin, sowie aus 5-Nitro-vanillin und Methyljodid durch mehrstündiges Erhitzen mit wäßr. oder alkoh. Kali auf 100° (P., ST., *B.* **35**, 4399). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 90—91° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Wasser, Petroläther.

5-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy-benzaldehyd, 5-Nitro-protocatechualdehyd-4-methyläther-3-acetat, 5-Nitro-isovanillin-acetat $C_{10}H_9O_6N = (CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Siehe 5-Nitro-isovanillin. — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 86° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Wasser (P., ST., *B.* **35**, 4397).

5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzaldehyd, 5-Nitro-protocatechualdehyd-3-methyläther-4-acetat, 5-Nitro-vanillin-acetat $C_{10}H_9O_6N = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Kochen von 5-Nitro-vanillin mit Essigsäureanhydrid (VOGL, *M.* **20**, 386). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 88°. Leicht löslich in Essigester und Eisessig. Wird von heißem Alkohol wieder gespalten.

5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzaldoxim, Oxim des 5-Nitro-protocatechualdehyd-3-methyläthers, 5-Nitro-vanillin-oxim $C_8H_8O_5N_2 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(NO_2)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 5-Nitro-vanillins mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr. Lösung (VOGL, *M.* **20**, 387). — Gelbe Nadeln. F: 200—201°. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 5-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy-benzonitril.

6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-benzaldehyd, 6-Nitro-protocatechualdehyd-4-methyläther, 6-Nitro-isovanillin $C_8H_7O_5N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Siehe 2-Nitro-isovanillin. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (korr.); leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, schwerer in Äther, schwer in Ligroin, heißem Wasser (ca. 1 : 70); färbt sich am Licht rasch dunkel (PSCHORR, STOEHRER, *B.* **35**, 4394).

6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzaldehyd, 6-Nitro-protocatechualdehyd-dimethyläther, 6-Nitro-veratrumaldehyd $C_9H_9O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(NO_2)\cdot CHO$. *B.* Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf Vanillinmethyläther bei 5—10° (PSCHORR, SUMULEANU, *B.* **32**, 3412). Durch 3-stdg. Kochen von 6-Nitro-isovanillin mit methylalkoholischem Kali und Methyljodid (P., STOEHRER, *B.* **35**. 4396). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133° (korr.) (P., SU.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Wasser und Ligroin (P., SU.). — Wird durch Einw. des Sonnenlichts in 6-Nitroso-3.4-dimethoxy-benzoesäure verwandelt (SUMULEANU, *C.* **1903** II, 32).

2.6-Dinitro-3-oxy-4-methoxy-benzaldehyd, 2.6-Dinitro-protocatechualdehyd-4-methyläther, 2.6-Dinitro-isovanillin $C_8H_6O_7N_2 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H(NO_2)_2\cdot CHO$. *B.* Durch Eintragen von Isovanillin in die 3-fache Menge auf 0° gehaltener konz. Salpetersäure (PSCHORR, STOEHRER, *B.* **35**, 4394). Durch längere Einw. von Salpetersäure (D: 1,14) auf Isovanillin bei 10° (P., ST.). — Durch weitere Nitrierung von 2- und 6-Nitro-isovanillin (P., ST.). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 164—165° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser. Zersetzt sich wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes.

2-Azido-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Azido-protocatechualdehyd-3-methyläther, 2-Azido-vanillin $C_8H_7O_3N_3 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(N_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Erwärmen einer alkal. Lösung von 6-Oxy-7-methoxy-3-oximino-indiazen (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3636) und Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (SUMULEANU, *C.* **1903** II, 31). — Nadeln (aus Benzol). F: 169° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther. — Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht Vanillin.

N·OH
C
N
HO·
N
O·CH_3

5. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-ol-(3)-dion-(5.6), 5-Oxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)*** $C_7H_6O_3 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup CO \text{———} CO \diagdown \\ \diagdown CH \cdot C(OH) \diagup \end{matrix} CH$. (Vgl. auch No. 7.)

5-Oxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) $C_7H_7O_3N = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(:N \cdot OH) \cdot CO \diagdown \\ \diagdown CH \text{———} C(OH) \diagup \end{matrix} CH$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(:N \cdot OH) \cdot C(OH) \diagdown \\ \diagdown CH \text{————} CO \diagup \end{matrix} CH$ und mit Nitrosoorcin (s. nebenstehende Formel). [Formel: Benzolring mit ON, OH, CH_3 und OH], S. 264.

5-Methoxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) (Nitrosoorcinmonomethyläther) $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(:N \cdot OH) \cdot CO \diagdown \\ \diagdown CH \cdot C(O \cdot CH_3) \diagup \end{matrix} CH$. Zur Konstitution vgl. HENRICH, NACHTIGALL, *B.* **36**, 892; POLLAK, *C.* **1903** II, 829. — *B.* Aus Orcinmonomethyläther beim Ansäuern der alkalischen mit $NaNO_2$ versetzten Lösung mit verd. Schwefelsäure (HENRICH, *M.* **18**, 178). Entsteht als Kaliumsalz aus Orcinmonomethyläther durch Behandlung mit 1 Mol.-Gew. KOH in alkoh. Lösung und Zusatz von 1 Mol.-Gew. Isoamylnitrit; das Salz gibt beim Ansäuern seiner Lösung das freie Oxim (H., *M.* **18**, 177). Aus der gelben und der roten Form des 6-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxims-(1) (Nitrosoorcin; S. 264) durch Erwärmen mit absol. Methylalkohol und etwas konz. Salzsäure (H., *M.* **18**, 179). — Dunkelbraungelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 119—120°; löslich in Alkohol, Äther und Eisessig schon in der Kälte, viel leichter in der Wärme, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, wenig in Petroläther (H., *M.* **18**, 180, 181). — Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure in 3-Oxy-5-methoxy-2-amino-1-methyl-benzol übergeführt (H., *M.* **18**, 181; H., N., *B.* **36**, 892).

5-Methoxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)-methyläther $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(:N \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \diagdown \\ \diagdown CH \text{——} C(O \cdot CH_3) \diagup \end{matrix} CH$. *B.* Aus 5-Methoxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) (s. o.) durch Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid (HENRICH, *M.* **18**, 183). — Orangegelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 118°; leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig, wenig in kaltem Benzin (Kp: 60—70°) (H., *M.* **18**, 184). — Liefert mit Salpetersäure 2.4- oder 2.6-Dinitro-3-oxy-5-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 890) (H., *M.* **18**, 186). Wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu 3-Oxy-5-methoxy-2-amino-1-methyl-benzol reduziert (H., *M.* **18**, 184; H., NACHTIGALL, *B.* **36**, 892).

5-Äthoxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) (Nitrosoorcinmonoäthyläther) $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(:N \cdot OH) \cdot CO \diagdown \\ \diagdown CH \cdot C(O \cdot C_2H_5) \diagup \end{matrix} CH$. *B.* Aus Orcinmonoäthyläther in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Natriumnitritlösung (HENRICH, *M.* **22**, 252). Aus 6-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) (Nitrosoorcin) durch Erwärmen mit absol. Alkohol und etwas konz. Salzsäure (H., *M.* **22**, 250). — Braunrote Prismen. F: 113—114°. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig Chloroform in der Kälte, in Äther und Essigester in der Wärme, wenig in kaltem Petroläther. Löslich in kalter Sodalösung.

6. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(4)-dion-(3.6), 5-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-Oxy-toluchinon*** (Bezifferung des Toluchinons s. Bd. VII, S. 645) $C_7H_6O_3 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH \diagdown \\ \diagdown CH \cdot CO \diagup \end{matrix} C \cdot OH$. *B.* Durch Oxydation von 2.4.5-Trioxy-toluol in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 350). — Gelbe Blättchen (aus Benzol und dann Xylol). F: 142° (Zers.). Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe und stark saurer Reaktion. Gibt mit Alkalien zersetzliche, intensiv rote Salze.

5-Äthoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-Äthoxy-toluchinon $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH \diagdown \\ \diagdown CH \cdot CO \diagup \end{matrix} C \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Äthoxy-4-amino-2.4'-dimethyl-diphenylamin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (JACOBSON, JANKOWSKI, *A.* **369**, 20). — Gelbe Würfel (aus Petroläther). Riecht stark nach Vanille. F: 101°. Sublimiert leicht. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Ligroin. — Gibt beim Aufkochen mit wäßr. schwefliger Säure 1-Methyl-2.5-dioxy-4-äthoxy-benzol.

5-Acetoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 5-Acetoxy-toluchinon $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH \diagdown \\ \diagdown CH \cdot CO \diagup \end{matrix} C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Oxy-toluchinon durch Eintragen in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 351). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 75—76°.

5-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-methylimid-(1)-oxim-(4), 5-Oxy-toluchinon-methylimid-(1)-oxim-(4) bezw. **5-Methylamino-4-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)** bezw. **5-Nitroso-4-oxy-2-methylamino-1-methyl-benzol, 6-Nitroso-3-methylamino-p-kresol**

$C_8H_{10}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C{<}^{C(:N\cdot CH_3)\cdot CH}_{CH-C(:N\cdot OH)}{>}C\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot C{<}^{C(NH\cdot CH_3):CH}_{CH-C(:N\cdot OH)}{>}CO$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_2(NH\cdot CH_3)(NO)\cdot OH$

B. Durch Zufügen von Natriumnitrit zu einer eisgekühlten wäßr. Lösung von salzsaurem 3-Methylamino-p-kresol (OH = 1) (LEONHARDT & Co., D. R. P. 82627; *Frdl.* **4**, 109). — F: 190° (L. & Co., D. R. P. 82627; *Frdl.* 4, 109). — Kondensation mit α-Naphthylamin und dessen Alkylderivaten zu Farbstoffen: L. & Co., D. R. P. 87133; *Frdl.* **4**, 480. Kondensation mit aromatischen Diaminen zu Farbstoffen: L. & Co., D. R. P. 82922; *Frdl.* **4**, 474.

5-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-äthylimid-(1)-oxim-(4), 5-Oxy-toluchinon-äthylimid-(1)-oxim-(4) bezw. **5-Äthylamino-4-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)** bezw. **5-Nitroso-4-oxy-2-äthylamino-1-methyl-benzol, 6-Nitroso-3-äthylamino-p-kresol** $C_9H_{12}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C{<}^{C(:N\cdot C_2H_5)\cdot CH}_{CH-C(:N\cdot OH)}{>}C\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot C{<}^{C(NH\cdot C_2H_5):CH}_{CH-C(:N\cdot OH)}{>}CO$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_2(NH\cdot C_2H_5)(NO)\cdot OH$

B. Durch Zufügen von Natriumnitrit zu einer eisgekühlten wäßr. Lösung von salzsaurem 3-Äthylamino-p-kresol (OH = 1) (L. & Co., D. R. P. 82627; *Frdl.* **4**, 109). — F: 150° (L. & Co., D. R. P. 82627; *Frdl.* 4, 109). — Kondensation mit α-Naphthylamin und dessen Alkylderivaten zu Farbstoffen: L. & Co., D. R. P. 87133; *Frdl.* **4**, 480. Kondensation mit aromatischen Diaminen zu Farbstoffen: L. & Co., D. R. P. 82922; *Frdl.* **4**, 474.

3.6-Dichlor-5-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4) (?), 3.6-Dichlor-5-oxy-toluchinon (?) $C_7H_4O_3Cl_2$ = $CH_3\cdot C{<}^{CO\cdot CCl}_{CCl\cdot CO}{>}C\cdot OH$ (?). *B.* Aus 3.6-Dichlor-2.4.5-trioxy-1-methyl-benzol (?) (Bd. VI, S. 1109) in Eisessig mittels Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, SCHNEIDER, EMMERICH, *A.* **328**, 321). — Hellrote Nädelchen. F: 157—158°. In Sodalösung und verd. Natronlauge blauviolett löslich. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure erst blau, dann rotviolett.

7. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(5)-dion-(3.6), 6-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 6-Oxy-toluchinon*** (Bezifferung des Toluchinons s. Bd. VII, S. 645) $C_7H_6O_3 = CH_3\cdot C{<}^{CO\cdot C(OH)}_{CH——CO}{>}CH$. (Vgl. auch No. 5.)

6-Methoxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 6-Methoxy-toluchinon $C_8H_8O_3$ = $CH_3\cdot C{<}^{CO\cdot C(O\cdot CH_3)}_{CH———CO}{>}CH$. *B.* Aus 5-Oxy-3-methoxy-2-amino-1-methyl-benzol durch Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 bei 12° (HENRICH, NACHTIGALL, *B.* **36**, 894). — F: 147°.

6-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1), 6-Oxy-toluchinon-oxim-(1) bezw. **5-Oxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)** bezw. **2-Nitroso-3.5-dioxy-1-methyl-benzol, Nitrosoorcin** $C_7H_7O_3N$ = $CH_3\cdot C{<}^{C(:N\cdot OH)\cdot C(OH)}_{CH————CO}{>}CH$ bezw. $CH_3\cdot C{<}^{C(:N\cdot OH)\cdot CO}_{CH——C(OH)}{>}CH$ bezw. $CH_3\cdot C_6H_2(NO)(OH)\cdot OH$

Existiert in 2 Formen (HENRICH, *M.* **18**, 143; HANTZSCH, SLUITER, *B.* **39**, 162): einer gelben (α-) (vgl. NIETZKI, MAECKLER, *B.* **23**, 723) und einer roten (β-)Form (vgl. KRAEMER, *B.* **17**, 1883). — Zur Konstitution vgl.: HE., *B.* **36**, 882; POLLAK, *C.* **1903** II, 829. Ältere Erörterungen über Konstitution: HE., *M.* **18**, 144; *B.* **32**, 3419; *M.* **22**, 232. — *Darst.* Man mischt eine Lösung von 12 g krystallisiertem Orcin in 40 ccm absol. Alkohol mit einer Lösung von 6 g Kali in möglichst wenig absol. Alkohol und setzt unter Eiskühlung 12 g Amylnitrit hinzu; nach 2—3-stdg. Stehen wird das reichlich ausgeschiedene Nitrosoorcinkalium abgesaugt und aus der 15—20-fachen Menge verdünnten Alkohols (1 : 1) umkrystallisiert (HE., *M.* **18**, 142, 150; vgl. KRAEMER, *B.* **17**, 1883; NIETZKI, MAECKLER, *B.* **23**, 723). Aus der Lösung des Kaliumsalzes in 10 Tln. Wasser wird durch verd. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur ein orangefarbener Niederschlag gefällt, welcher die gelbe und die rote Form enthält und beim Stehen in der Lauge sich allmählich vollständig in die gelbe Form verwandelt (HE., *M.* **18**, 158). Die rote Form wird fast ausschließlich erhalten, wenn man die Lösung des Kaliumsalzes auf 100° erwärmt, die Lösung mit siedend heißer verd. Schwefelsäure versetzt und dann ganz allmählich erkalten läßt; man filtriert die roten Nadeln ab und wäscht mit kaltem Wasser (HE., *M.* **18**, 160; *B.* **33**, 1433).

Die gelbe Form entsteht aus der roten durch anhaltendes Reiben in einem Mörser (HE., *B.* **33**, 1434), durch Erhitzen ganzer Krystalle auf 126—129° (HE., *B.* **33**, 1434), beim Stehen

an feuchter Luft oder bei Berührung mit Wasser (HE., *M.* **18**, 162), durch Verdampfen der wäßr. Lösung bei 60—70° (HA., S.), durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (HE., *M.* **18**, 162).

Die rote Form entsteht aus der gelben durch Lösen in Alkali und Fällen mit heißen Säuren (HE., *M.* **18**, 162), durch Verdampfen ihrer Lösungen in organischen Solvenzien (Alkohol, Äther, Aceton) auf dem Wasserbade (HE., *M.* **18**, 162).

Jede Modifikation hinterläßt beim Eindampfen ihrer wäßr. Lösung im Vakuum bei Zimmertemperatur ein wahrscheinlich identisches Gemisch beider Modifikationen (HA., S.).

Gelbe Form, α-Form. Gelbe, derbe, stark lichtbrechende Krystalle (aus Alkohol. Optisch einachsig, wahrscheinlich tetragonal (DÖLTER, *M.* **18**, 159). Zersetzt sich zwischen 157° und 162°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens (HE., *M.* **18**, 159). 100 ccm Wasser lösen bei 25° 0,0327 g (HE., *M.* **18**, 159). Die wäßr. Lösung ist orangegelb (HA., S.). 100 ccm absol. Äther lösen bei 22° 0,294 g (HE., *M.* **18**, 159). Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Benzol, Chloroform und CS_2, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther (HE., *M.* **18**, 159). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 0,037 (HA., S.; vgl. FARMER, HA., *B.* **32**, 3108); durch Zusatz von Alkohol zur wäßr. Lösung entsteht eine Gleichgewichtslösung von derselben Leitfähigkeit wie aus der roten Form (HA., S.).

Rote Form, β-Form. Rubinrote Krystalle (aus Benzol). Monoklin (DÖLTER, *M.* **18**, 162). Wird durch Licht nicht verändert (HE., *M.* **18**, 162). Geht beim Erhitzen zwischen 126° und 129° in die gelbe Form über; bei weiterem Erhitzen findet meist bei 162° plötzliche Zersetzung unter schwacher Explosion statt (HE., *B.* **33**, 1434). 100 ccm Wasser lösen bei 25° 0,24 g (HE., *M.* **18**, 159). Die wäßr. Lösung ist orangerot (HA., S.). 100 ccm Äther lösen bei 22° 1,251 g (HE., *M.* **18**, 159). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 0,051 (HA., S.). Durch Zusatz von Alkohol zur wäßr. Lösung entsteht eine Gleichgewichtslösung von derselben Leitfähigkeit wie aus der gelben Form (HA., S.; vgl. HA., VOEGELEN, *B.* **35**, 1003, 1006).

Beide Formen sind in Alkalien gleich löslich und liefern identische Salze (HE., *M.* **18**, 147; HA., S.). Nitrosoorcin zersetzt Acetate und kann mit Natronlauge gegen Lackmus oder Phenolphthalein titriert werden (HE., *M.* **18**, 159). Beide Formen geben mit verd. Salpetersäure dasselbe Dinitroorcin (2.4-Dinitro-3.5-dioxy-1-methyl-benzol; Bd. VI, S. 890) (HE., *M.* **18**, 162), liefern bei der Reduktion dasselbe Aminoorcin (3.5-Dioxy-2-amino-1-methyl-benzol; Syst. No. 1869) (HE., *M.* **18**, 164; *B.* **36**, 885), werden durch Erwärmen mit Methylalkohol und konz. Salzsäure in denselben Nitrosoorcinmonomethyläther [5-Methoxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)] (S. 263) übergeführt (HE., *M.* **18**, 179; vgl. HE., NACHTIGALL, *B.* **36**, 892) und geben, mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure behandelt dasselbe Diacetat $C_{11}H_{11}O_5N$ (s. u.) (HE., *M.* **18**, 167).

$NH_4C_7H_6O_3N$. Hellrot (HA., S.). — $NaC_7H_6O_3N$. Rote Kryställchen (aus Wasser oder sehr verd. Alkohol) (HE., *M.* **18**, 152). — $KC_7H_6O_3N$. Hellorangefarbene Blättchen (aus wäßr. Alkohol). Löst sich in 8 Tln. Wasser (HE., *M.* **18**, 151). — $AgC_7H_6O_3N$. Hellorange (HE., *M.* **18**, 151).

Diacetat $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3\cdot C_6H_2O_3N(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 10 g α- oder β-Nitrosoorcin, 50 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure in der Kälte (HENRICH, *M.* **18**, 167). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 119—120°. Sehr leicht löslich in Essigester, Aceton und Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Benzol.

Dibenzoat $C_{21}H_{15}O_5N = CH_3\cdot C_6H_2O_3N(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus α- und β-Nitrosoorcin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (HENRICH, *M.* **18**, 169). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 157—158°. Schwer löslich in Äther, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in kaltem Benzol, kaltem Chloroform und heißem Eisessig.

5-Methoxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) $C_8H_9O_3N =$ $CH_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(:N\cdot OH)\cdot CO\diagdown}{\diagdown CH - C(O\cdot CH_3)\diagup}CH$ s. S. 263.

Methyläther $C_9H_{11}O_3N = CH_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\diagdown}{\diagdown CH \text{---} C(O\cdot CH_3)\diagup}CH$ s. S. 263.

5-Äthoxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) $C_9H_{11}O_3N =$ $CH_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(:N\cdot OH)\cdot CO\diagdown}{\diagdown CH\cdot C(O\cdot C_2H_5)\diagup}CH$ s. S. 263.

6-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1)-methyläther, 6-Oxy-toluchinon-oxim-(1)-methyläther $C_8H_9O_3N = CH_3\cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(OH)\diagdown}{\diagdown CH \text{------} CO\diagup}CH$. *B.* Aus Nitrosoorcinsilber (s. o.) und Methyljodid in Äther (HENRICH, *M.* **18**, 187). — Nädelchen (aus hochsiedendem Petroläther). F: 117°. Schwer löslich in Benzol und Wasser, ziemlich leicht in Äther, leicht in absol. Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Zersetzt Alkalicarbonate unter Aufbrausen. — Kann zu 3.5-Dioxy-2-amino-1-methyl-benzol reduziert werden. — Kaliumsalz. Gelbrot.

6-Oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(1)-acetat, 6-Oxy-toluchinon-oxim-(1)-acetat $C_9H_9O_4N = CH_3\cdot C \ll \substack{C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(OH) \\ CH \text{———————} CO} \gg CH$. *B.* Aus 5 g Nitrosoorcinkalium (S. 265), verteilt in 125 ccm absol. Äther, und 2,2 g Acetylchlorid bei 0° (HENRICH, *M.* **18**, 170). — Gelbe Nädelchen (aus Benzol). F: 76—77° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig in der Kälte, reichlich in heißem Benzol, sehr wenig in niedrig siedendem Petroläther. Sehr unbeständig.

3.5-Dichlor-6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.5-Dichlor-6-oxy-toluchinon $C_7H_4O_3Cl_2 = CH_3\cdot C \ll \substack{CO\cdot C(OH) \\ CCl \text{——} CO} \gg CCl$. — Zur Konstitution vgl. R. MEYER, DESAMARI, *B.* **41**, 2439. — *B.* Beim Behandeln von eso-Trichlororcin (Bd. VI, S. 888) mit einer alkal. Lösung von Kaliumferricyanid (STENHOUSE, GROVES, *B.* **13**, 1306). — Tiefgelbe Schuppen (aus Wasser). F: 157°. Schwer löslich in Wasser und CS_2, leicht in Alkohol, Äther und heißem Benzin. — Verbindet sich direkt mit HCl. Liefert mit SO_2 das farblose Hydrochinon $C_7H_6O_3Cl_2$, das sich mit dem Oxychinon zu einem Chinhydron verbindet, welches tiefpurpurbraune Krystalle bildet.

8. Derivate von ***Oxy-toluchinonen mit ungewisser Stellung der Hydroxylgruppe*** $C_7H_6O_3 = CH_3\cdot C_6H_2(:O)_2\cdot OH$.

eso-Dibrom-3 oder 5 oder 6-oxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), eso-Dibrom-3 oder 5 oder 6-oxy-toluchinon $C_7H_4O_3Br_2 = CH_3\cdot C \ll \substack{CO \text{—} CBr \\ C(OH)\cdot CO} \gg CBr$ oder $CH_3\cdot C \ll \substack{CO\cdot CBr \\ CBr\cdot CO} \gg C\cdot OH$ oder $CH_3\cdot C \ll \substack{CO\cdot C(OH) \\ CBr \text{——} CO} \gg CBr$. *B.* Beim Behandeln von 3.5.6-Tribrom-toluchinon mit 5%iger Kalilauge in der Kälte (SPICA, MAGNANINI, *G.* **13**, 312). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 196—197°. — Wird von Natriumamalgam zu Kresol reduziert.

3 oder 6-Benzylthio-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3 oder 6-Benzylthio-toluchinon $C_{14}H_{12}O_2S = CH_3\cdot C_6H_2O_2\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Verbindung von Toluchinon mit Benzylmercaptan $C_{14}H_{14}O_2S$ (?) (Bd. VII, S. 646) beim Übergießen mit kaltem Alkohol (POSNER, LIPSKY, *A.* **336**, 163). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und wenig Eisessig in siedendem Alkohol 2.5-Dioxy-3-benzylthio- oder 3.6-Dioxy-2-benzylthio-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 1109). Addiert beim Kochen 1 Mol. Benzylmercaptan in Eisessiglösung unter Bildung von 2.5-Dioxy-3.6-bis-benzylthio-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 1159).

9. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-ol-(2)-dion-(5.6), 4-Oxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)*** $C_7H_6O_3 = CH_3\cdot C \ll \substack{C(OH)\cdot CH \\ CO \text{——} CO} \gg CH$ oder ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.5)-ol-(6)-dion-(3.4), 5-Oxy-4-methyl-benzochinon-(1.2)*** $C_7H_6O_3 = CH_3\cdot C \ll \substack{C(OH):CH \\ CH \text{——} CO} \gg CO$.

Monoimid $C_7H_7O_2N = CH_3\cdot C \ll \substack{C(OH) \text{—} CH \\ C(:NH)\cdot CO} \gg CH$ oder $CH_3\cdot C \ll \substack{C(OH):CH \\ CH \text{—} CO} \gg C:NH$. Verbindungen, die vielleicht als Halogenderivate dieser Imide zu betrachten sind, s. bei den entsprechenden Halogenderivaten des 2.5-Dioxy-4 oder 6-amino-1-methyl-benzols, Syst. No. 1869.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_3$.

1. ***2.4-Dioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton, 4-Acetyl-resorcin, 4-Aceto-resorcin, 2.4-Dioxy-acetophenon, Resacetophenon*** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. Stellungsbezeichnung in den von „Resacetophenon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Aus Resorcin durch Erhitzen mit $1^1/_2$ Tln. Eisessig und $1^1/_2$ Tln. $ZnCl_2$ auf 145—150° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 147), durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (N., S., *J. pr.* [2] **23**, 150), durch Behandlung mit Acetylchlorid und $ZnCl_2$ (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). Aus Resorcindiacetat durch Erwärmen mit $ZnCl_2$ (N., S., *J. pr.* [2] **23**, 150). Beim Erhitzen von Resacetophenoncarbonsäure $C_6H_2(OH)_2^{4.6}(CO\cdot CH_3)^3(CO_2H)^1$ (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **40**, 3578). Beim Schmelzen von 4-Methyl-umbelliferon (s. nebenstehende Formel) mit Kali (v. PECHMANN, DUISBERG, *B.* **16**, 2123). — Blättchen oder Nadeln. F: 147° (DAHSE, *B.* **41**, 1620), 142° (N., S., *J. pr.* [2] **23**, 148), 141—142° (v. P., DUI.). Destilliert nicht unzersetzt (N., S., *J. pr.* [2] **23**, 148).

[Formeln: HO·(4)(3 2)(1)·CO·CH₃ (5 6, ω) — Resacetophenon; HO·C₆H₃<C(CH₃):CH / O—CO> — 4-Methyl-umbelliferon]

$D^{141,1}$: 1,1800; $n_\alpha^{141,1}$: 1.56467 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816). Wird in wäßr. Lösung durch $FeCl_3$ weinrot gefärbt (N., S., *J. pr.* [2] **23**, 150). — Gibt bei Einw. von H_2O_2 in alkal. Lösung geringe Mengen von Oxyhydrochinon (DAKIN, *Am.* **42**, 495). Liefert mit Brom in verd. eisessigsaurer Lösung 3.5-Dibrom-resacetophenon (WECHSLER, *M.* **15**, 243; vgl. DAHSE), in gesättigter eisessigsaurer Lösung 3.5.x-Tribrom-resacetophenon (SEGALLE, *M.* **17**, 322). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,4) ein Mononitroderivat (N., S., *J. pr.* [2], **23**, 150). Gibt beim Erhitzen mit Essigsäure und $ZnCl_2$ auf 170—175° Anhydro-7-oxy-4-methyl-2-[2.4-dioxy-phenyl]-benzopyranol (Resacetein) (Syst. No. 2441) (N., S., *J. pr.* [2] **23**, 539). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Resacetophenon-4(?)-acetat (N., S., *J. pr.* [2] **23**, 149; vgl. BRÜLL, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 298), beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 160—165° Resacetophenon-diacetat (F., RÜDT, *B.* **29**, 1754; BRÜLL, F., *B.* **30**, 298). Beim Übergießen eines Gemenges von gleichen Teilen Resacetophenon und geschmolzenem Natriumacetat mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid entsteht Resacetophenon-4(?)-monoacetat (TAHARA, *B.* **25**, 1300; vgl. DAHSE). Bei $^1/_2$-minutenlangem Kochen von Resacetophenon mit 1 Tl. Natriumacetat und 2 Tln. Essigsäureanhydrid entsteht Resacetophenon-diacetat (BR., F.). Resacetophenon gibt bei 3-stdg. gelindem Kochen mit der gleichen Menge entwässertem Natriumacetat und der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 7-Acetoxy-2-methyl-3-acetyl-chromon (O = 1) („Acetyldehydrodiacetylresacetophenon") (Syst. No. 2533), bei starkem und längerem Kochen daneben viel 7-Oxy-2-methyl-3-acetyl-chromon („Dehydrodiacetylresacetophenon"), etwas 7-Oxy-2-methyl-chromon („Dehydroacetylresacetophenon") (Syst. No. 2511) und etwas 4-Methyl-umbelliferon-acetat (Syst. No. 2511) (TAHARA, *B.* **25**, 1301, 1305; v. KOSTANECKI, RÓŻYCKI, *B.* **34**, 102; vgl. v. K., LLOYD, *B.* **34**, 2946 Anm.). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure unter Abspaltung der Acetylgruppe Fluorescein (TORREY, BREWSTER, *Am. Soc.* **30**, 862).

Resacetophenonglykuronsäure $C_{14}H_{16}O_9 + H_2O$. *B.* Findet sich neben Resacetophenon-monoschwefelsäure $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot SO_3H$ (S. 269) im Harn von mit Resacetophenon gefütterten Hunden (NENCKI, *B.* **27**, 2734). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 170° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Wird durch $FeCl_3$ tiefrot gefärbt. — $CuC_{14}H_{14}O_9 + 4H_2O$. Blaßblaue Nadeln.

2-Oxy-4-methoxy-acetophenon, Resacetophenon-4-methyläther, Päonol $C_9H_{10}O_3$ $= (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *V.* In der Wurzelrinde von Paeonia Moutan (China, Japan) (NAGAI, *B.* **24**, 2847). — *B.* Bei 6-stdg. Kochen von Resacetophenon mit der berechneten Menge KOH und einem kleinen Überschuß von Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (TAHARA, *B.* **24**, 2460). — Nadeln (aus Alkohol). Riecht aromatisch (TAH.). F: 50° (TAH.). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (NA.). $D^{81,2}$: 1,1310 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 815). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (NA.). $n_\alpha^{81,2}$: 1,54322 (EI., B., HE.). Gibt in wäßr. oder alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine rotviolette Färbung (NA.). — Gibt beim Schmelzen mit KOH Resacetophenon, 2.4-Dioxybenzoesäure und Resorcin (NA.). Über die Einw. von H_2O_2 in wäßr. alkal. Lösung vgl. DAKIN, *Am.* **42**, 496. Päonol wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,67) im Druckrohr auf ca. 150° in Resacetophenon und Methyljodid gespalten (NA.). Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Resacetophenon-4-methyläther-2-acetat (NA.). Liefert durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 7-Methoxy-2-methyl-3-acetyl-chromon (O = 1) („Dehydrodiacetylpäonol") (Syst. No. 2533) und den Methyläther des 4-Methyl-3-acetyl-umbelliferons („Isodehydrodiacetylpäonol") (s. Syst. No. 2533) (NA., *B.* **25**, 1284, 1290; TAH., *B.* **25**, 1304; v. KOSTANECKI, RÓŻYCKI, *B.* **34**, 102; v. K., LLOYD, *B.* **34**, 2946 Anm.). Liefert beim Erhitzen mit Bromessigsäureester und Natriumäthylatlösung 5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure-äthylester (v. K., TAMBOR, *B.* **42**, 904). Kondensiert sich mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge in alkoh. Lösung zu 2-Oxy-4-methoxy-ω-benzal-acetophenon (EMILEWICZ, v. K., *B.* **32**, 311); analoge Verbindungen entstehen mit Cuminol (v. K., *B.* **40**, 3671), 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd (v. K., LAMPE, TRIULZI, *B.* **39**, 92), Veratrumaldehyd (v. K., NITKOWSKI, *B.* **38**, 3587; PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **85**, 1468), Furfurol (COURANT, v. K., *B.* **39**, 4032) und Piperonal (EM., v. K., *B.* **32**, 312).

2.4-Dimethoxy-acetophenon, Resacetophenon-dimethyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2 C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Resorcindimethyläther und Acetylchlorid in CS_2 durch Aluminiumchlorid (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2724). Man löst 180 g Resacetophenon in 500 ccm Methylalkohol, vermischt mit 540 g Dimethylsulfat, setzt allmählich überschüssige 40%ige Kalilauge hinzu und erwärmt (PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1108). Aus Päonol (s. o.) durch 4-stdg. Erhitzen mit der berechneten Menge KOH und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (TAHARA, *B.* **24**, 2461). — Blättchen (aus Alkohol). F: 40° (TA.). Kp: 288° (P., R., TU.). $D^{80,1}$: 1,0914; $n_\alpha^{80,1}$: 1,52476 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 815). — Liefert durch Einw. von Essigester und Natrium in absol. Äther **2.4-Dimethoxy-benzoylaceton** (S., HER.).

2-Oxy-4-äthoxy-acetophenon, Resacetophenon-4-äthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (C_2H_5 \cdot O)(HO) \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben dem Diäthyläther aus Resacetophenon, alkoh. Kali und Äthyljodid oder Äthylbromid bei 100° (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2306; vgl. GREGOR, *M.* **15**, 438). — Nadeln (aus Alkohol); Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 48° (G.), 49° (v. K., T., *B.* **28**, 2307). Mit Wasserdämpfen flüchtig (v. K., T., *B.* **28**, 2306). D^{81}: 1,0866; n_α^{80}: 1,53082 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 815). Wird in wäßr. Lösung durch $FeCl_3$ rotbraun mit einem Stich ins Violette gefärbt (G.). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung 2-Oxy-4-äthoxy-benzoesäure (v. K., T., *B.* **28**, 2307). Über die Einw. von H_2O_2 in wäßr. alkal. Lösung vgl. DAKIN, *Am.* **42**, 496. Läßt sich durch Behandlung mit Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung und Verseifung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali in 5-Äthoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure überführen (v. K., T., *B.* **42**, 906).

4-Methoxy-2-äthoxy-acetophenon, Resacetophenon-4-methyläther-2-äthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot O)(C_2H_5 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. F: 67,5°; $D^{80,2}$: 1,0571; $n_\alpha^{80,2}$: 1,51434 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 815).

2-Methoxy-4-äthoxy-acetophenon, Resacetophenon-2-methyläther-4-äthyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. F: 44°; $D^{79,1}$: 1,0562; $n_\alpha^{79,1}$: 1,51587 (EI., B., H., *C.* **1905** I, 815).

2.4-Diäthoxy-acetophenon, Resacetophenon-diäthyläther $C_{12}H_{16}O_3 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Resorcindiäthyläther mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1207). Entsteht neben Resacetophenon-4-äthyläther aus Resacetophenon, alkoh. Kali und Äthyljodid (WECHSLER, *M.* **15**, 244). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 67—68° (GA., EH., M.), 70° (GREGOR, *M.* **15**, 438), 74—75° (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2306). $D^{80,7}$: 1,0266; $n_\alpha^{80,7}$: 1,50627 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 815). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Permanganatlösung (2 Mol.-Gew. $KMnO_4$ + 2 Mol.-Gew. KOH) 2.4-Diäthoxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1432) (GR., *M.* **16**, 620).

2-Oxy-4-propyloxy-acetophenon, Resacetophenon-4-propyläther $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. F: 25°; $D^{80,1}$: 1,0553; $n_\alpha^{80,1}$: 1,52128 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 815).

2.4-Dipropyloxy-acetophenon, Resacetophenon-dipropyläther $C_{14}H_{20}O_3 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. F: 26°; $D^{79,5}$: 0,9928; $n_\alpha^{79,5}$: 1,49758 (E., B., H., *C.* **1905** I, 815).

2-Oxy-4-butyloxy-acetophenon, Resacetophenon-4-butyläther $C_{12}H_{16}O_3 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. F: 42°; $D^{79,7}$: 1,0333; $n_\alpha^{79,3}$: 1,51479 (E., B., H., *C.* **1905** I, 815).

2.4-Dibutyloxy-acetophenon, Resacetophenon-dibutyläther $C_{16}H_{24}O_3 = (CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. F: 32°; D^{80}: 0,9678; n_α^{80}: 1,49029 (E., B., H., *C.* **1905** I, 815).

2(?)-Oxy-4(?)-acetoxy-acetophenon, Resacetophenon-4(?)-acetat $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, BRÜLL, *B.* **30**, 298; DAHSE, *B.* **41**, 1620. — *B.* Aus Resacetophenon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 147; MICHAEL, PALMER, *Am.* **7**, 276). Beim Übergießen eines Gemenges von gleichen Teilen Resacetophenon und geschmolzenem Natriumacetat mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid (TAHARA, *B.* **25**, 1300; vgl. DAHSE). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 74° (M., P.), 72° (N., S.). Kp: 303° (N., S.). Gibt mit $FeCl_3$ in verd. alkoh. Lösung Violettfärbung (F., RÜDT, *B.* **29**, 1754).

4-Methoxy-2-acetoxy-acetophenon, Resacetophenon-4-methyläther-2-acetat, Päonolacetat $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Päonol durch 30-stdg. Digerieren mit Essigsäureanhydrid (NAGAI, *B.* **24**, 2851). — *Darst.* Durch einmaliges Aufkochen von Päonol mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. Natriumacetat (BRÜLL, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 46,5° (N.).

2.4-Diacetoxy-acetophenon, Resacetophenon-diacetat $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von Resacetophenon mit $2^1/_2$ Tln. Essigsäureanhydrid im Druckrohr auf 160—165° (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1754; BRÜLL, F., *B.* **30**, 298) oder besser bei 0,5 Minuten langem Kochen von 1 Tl. Resacetophenon mit 1 Tl. Natriumacetat und 2 Tln. Essigsäureanhydrid (B., F.). — Nadeln. F: 38° (F., R.). Leicht löslich in wäßr. Alkohol (B., F.). — Beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Brom und Eisessig entsteht überwiegend ω-Brom-2.4-diacetoxy-acetophenon, das bei längerem Kochen mit Sodalösung 3.6-Dioxy-cumaron (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2402) liefert (F., R.).

HO· [Benzolring] C(OH) ⟍ CH ; O

5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure $C_{11}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot O)(HO_2C\cdot CH_2\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht durch Kochen von Päonol mit Bromessigsäureäthylester und alkoh. Natriumäthylatlösung; man verseift ihn durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **42**, 905). — Spieße oder körnige Kryställchen (aus Wasser). Enthält lufttrocken 1 Mol. Krystallwasser. Verliert das Wasser bei 70° und schmilzt dann bei 132°. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 6-Methoxy-3-methyl-cumaron (s. nebenstehende Formel).

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3<{C(CH_3)\atop O}>CH$

5-Methoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)(C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 78° (v. K., T., *B.* **42**, 904).

5-Äthoxy-2-acetyl-phenoxyessigsäure $C_{12}H_{14}O_5 = (C_2H_5\cdot O)(HO_2C\cdot CH_2\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Resacetophenon-4-äthyläther und Bromessigsäureäthylester mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Verseifen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kali (v. K., T., *B.* **42**, 906). — Spieße (aus Wasser). F: 150°. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 6-Äthoxy-3-methyl-cumaron.

Resacetophenon-monoschwefelsäure $C_8H_8O_6S = (HO_3S\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Findet sich neben Resacetophenonglykuronsäure (S. 267) im Harn von Hunden, denen Resacetophenon eingegeben wurde (NENCKI, *B.* **27**, 2733). — $KC_8H_7O_6S$. Nadeln.

2.4-Dioxy-acetophenon-oxim, Resacetophenon-oxim $C_8H_9O_3N = (HO)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Resacetophenon in Kalilauge mit Hydroxylamin (WECHSLER, *M.* **15**, 243). — Gelblichgrüne Krystalle. Schmilzt bei 198—200° unter Zersetzung.

Acetat $C_{10}H_{11}O_4N = (HO)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ oder $(CH_3\cdot CO\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Resacetophenonoxim und siedendem Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **67**, 998). — Nadeln (aus Toluol). F: 174—175° (Zers.).

2-Oxy-4-methoxy-acetophenon-oxim, Resacetophenon-4-methyläther-oxim, Päonoloxim $C_9H_{11}O_3N = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Päonol in Alkohol mit Hydroxylamin (TIEMANN, *B.* **24**, 2855). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin.

2.4-Dimethoxy-acetophenon-oxim, Resacetophenon-dimethyläther-oxim $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Resacetophenon-dimethyläther und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2724). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 125°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem Wasser, löslich beim Erwärmen.

2.4-Diäthoxy-acetophenon-oxim, Resacetophenon-diäthyläther-oxim $C_{12}H_{17}O_3N = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. F: 122° (CLAUS, HUTH, *J. pr.* [2] **53**, 42).

2.4-Dioxy-acetophenon-hydrazon, Resacetophenon-hydrazon $C_8H_{10}O_2N_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH_2$. *B.* Aus Resacetophenon und Hydrazinlösung in absol. Alkohol (DAHSE, *B.* **41**, 1620). — Nadeln (aus Alkohol). — Gibt bei 125° oder mit siedendem Eisessig das Azin des Resacetophenons (s. u.).

Methyl-[2.4-dioxy-phenyl]-ketazin, symm. Dimethyl-bis-[2.4-dioxy-phenyl]-azimethylen, Azin des Resacetophenons $C_{16}H_{16}O_4N_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Kochen von Resacetophenon-hydrazon (s. o.) mit Eisessig (DAHSE, *B.* **41**, 1620). — Gelbe Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: 307°.

2.4-Dioxy-acetophenon-semicarbazon, Resacetophenon-semicarbazon $C_9H_{11}O_3N_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Resacetophenon bei Einw. von salzsaurem Semicarbazid und der äquivalenten Menge Natriumacetat (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* **30**, 849). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 214—220° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, heißem Benzol, Chloroform; löslich in NH_3 und wäßr. Alkalien.

x.x-Dichlor-2.4-dioxy-acetophenon, x.x-Dichlor-resacetophenon $C_8H_6O_3Cl_2 = C_8H_4OCl_2(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine essigsaure Lösung von Resacetophenon (SEGALLE, *M.* **17**, 315). — Krystalle (aus Benzol). F: 195—196°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol und Essigsäure.

eso-Brom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon, eso-Brom-resacetophenon-4-methyläther $C_9H_9O_3Br = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2Br\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Bromieren von Päonolacetat, gelöst in Schwefelkohlenstoff, zweckmäßig im Sonnenlicht, neben ω-Brom-resacetophenon-4-methyläther-2-acetat (S. 270) (BRÜLL, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 301). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 171°. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violett.

ω-Brom-2.4-dimethoxy-acetophenon, ω-Brom-resacetophenon-dimethyläther $C_{10}H_{11}O_3Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Durch 1—2-stdg. Erwärmen einer mit $AlCl_3$ versetzten Schwefelkohlenstofflösung von Resorcindimethyläther und Bromacetylbromid

(BLOM, TAMBOR, *B.* **38**, 3590). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 102°. — Geht beim Kochen mit einer alkoh. Kaliumacetatlösung in 3-Oxy-6-methoxy-cumaron (s. nebenstehende Formel) über.

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 < {C(OH) \atop O} > CH$

ω-Brom-4-methoxy-2-acetoxy-acetophenon, ω-Brom-resacetophenon-4-methyläther-2-acetat $C_{11}H_{11}O_4Br = (CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Bromieren von Päonolacetat in Schwefelkohlenstofflösung, zweckmäßig im Sonnenlicht, neben eso-Brom-resacetophenon-4-methyläther (BRÜLL, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 301). — F: 86—87°. Wird in alkoh. Lösung von $FeCl_3$ nicht gefärbt.

3.5-Dibrom-2.4-dioxy-acetophenon, 3.5-Dibrom-resacetophenon $C_8H_6O_3Br_2 = (HO)_2C_6HBr_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. DAHSE, *B.* **41**, 1621. — *B.* Aus Resacetophenon und Brom in essigsaurer Lösung (WECHSLER, *M.* **15**, 243). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 173—174° (W.). — Gibt mit CrO_3 in Eisessig 3.5-Dibrom-2.4-dioxy-benzoesäure (D.). Liefert mit heißer Salpetersäure (D: 1,4) eine Bromdinitro-2.4-dioxy-benzoesäure, mit kalter Salpetersäure (D: 1,4) Brom-dinitro-resacetophenon (s. u.) (D.).

3.5-Dibrom-2.4-diäthoxy-acetophenon, 3.5-Dibrom-resacetophenon-diäthyläther $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6HBr_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-resacetophenon durch Erwärmen mit Äthyljodid und alkoh. Kali (SEGALLE, *M.* **17**, 319). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 51—52°.

3.5-Dibrom-2.4-diacetoxy-acetophenon, 3.5-Dibrom-resacetophenon-diacetat $C_{12}H_{10}O_5Br_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6HBr_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 3.5-Dibrom-resacetophenon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (DAHSE, *B.* **41**, 1623). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 104—105°.

3.5-Dibrom-2.4-dioxy-acetophenon-hydrazon, 3.5-Dibrom-resacetophenon-hydrazon $C_8H_8O_2N_2Br_2 = (HO)_2C_6HBr_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-resacetophenon und Hydrazinlösung in Alkohol in der Wärme (DAHSE, *B.* **41**, 1621). — Nadeln (aus Alkohol). — Gibt bei 145° oder mit siedendem Eisessig das Azin des 3.5-Dibrom-resacetophenons.

Methyl-[3.5-dibrom-2.4-dioxy-phenyl]-ketazin, symm. Dimethyl-bis-[3.5-dibrom-2.4-dioxy-phenyl]-azimethylen, Azin des 3.5-Dibrom-resacetophenons $C_{16}H_{12}O_4N_2Br_4 = (HO)_2C_6HBr_2 \cdot C(CH_3):N \cdot N:C(CH_3) \cdot C_6HBr_2(OH)_2$. *B.* Aus 3.5-Dibrom-resacetophenon-hydrazon mit siedendem Eisessig (DAHSE, *B.* **41**, 1622). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 340°. Schwer löslich.

ω.x-Dibrom-2-oxy-4-methoxy-acetophenon, ω.x-Dibrom-resacetophenon-4-methyläther $C_9H_8O_3Br_2 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2Br \cdot CO \cdot CH_2Br$ (x = 3 oder 5 oder 6). *B.* Neben anderen Verbindungen aus eso-Brom-resacetophenon-4-methyläther durch Bromierung in Eisessiglösung (BRÜLL, FRIEDLÄNDER, *B.* **30**, 301). — F: 178—180°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

x.x-Dibrom-2.4-diäthoxy-acetophenon, x.x-Dibrom-resacetophenon-diäthyläther $C_{12}H_{14}O_3Br_2 = C_8H_4OBr_2(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Vermischen der Lösungen von Resacetophenondiäthyläther und 4 Mol.-Gew. Brom in Schwefelkohlenstoff unter Kühlung (SEGALLE, *M.* **17**, 320). — Quadratische Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff) vom Schmelzpunkt 124°; Nadeln (aus Essigsäure) vom Schmelzpunkt 127—129° (unscharf).

3.5.x-Tribrom-2.4-dioxy-acetophenon, 3.5.x-Tribrom-resacetophenon $C_8H_5O_3Br_3 = C_8H_3OBr_3(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von überschüssigem Brom in eine gesättigte eisessigsaure Lösung von Resacetophenon (SEGALLE, *M.* **17**, 322). — Krystalle (aus Eisessig). F: 112—113°.

x.x.x-Tribrom-2.4-diäthoxy-acetophenon, x.x.x-Tribrom-resacetophenon-diäthyläther $C_{12}H_{13}O_3Br_3 = C_8H_3OBr_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Resacetophenondiäthyläther, gelöst in Eisessig, und Brom (S., *M.* **17**, 321). — Krystalle (aus Eisessig). F: 132—133°. Löslich in Alkohol.

x-Jod-2.4-dioxy-acetophenon, x-Jod-resacetophenon $C_8H_7O_3I = C_8H_5OI(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Kaliumjodat und Kaliumjodid, 4 At.-Gew. nascentem Jod entsprechend, in eine Eisessiglösung von Resacetophenon (S., *M.* **17**, 324). — Krystalle (aus Benzol). F: 158—159°.

eso-Nitro-2.4-dioxy-acetophenon, eso-Nitro-resacetophenon $C_8H_7O_5N = (HO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Übergießen von 1 Tl. Resacetophenon mit 3 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 150). — Gelbliche Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 142°.

5-Brom-3.6-dinitro- oder 3-Brom-5.6-dinitro-2.4-dioxy-acetophenon, 5-Brom-3.6-dinitro- oder 3-Brom-5.6-dinitro-resacetophenon $C_8H_5O_7N_2Br = (HO)_2C_6Br(NO_2)_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von 3.5-Dibrom-resacetophenon in Salpetersäure (D: 1,4)

unter Kühlung (DAHSE, *B.* **41**, 1624). — Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 148°. — $NaC_8H_4O_7N_2Br$. Goldgelbe Nadeln. — $KC_8H_4O_7N_2Br$. Goldgelbe Nadeln.

Diacetat $C_{12}H_9O_9N_2Br = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6Br(NO_2)_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Bromdinitroresacetophenon (S. 270) durch kurzes Aufkochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (D., *B.* **41**, 1624). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 177°.

Hydrazon $C_8H_7O_6N_4Br = (HO)_2C_6Br(NO_2)_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH_2$. *B.* Aus dem Bromdinitroresacetophenon und Hydrazin in absol. Alkohol (D., *B.* **41**, 1624). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 161°. — Gibt mit heißem Eisessig das Azin $C_{16}H_{10}O_{12}N_6Br_2$ (s. u.).

Azin $C_{16}H_{10}O_{12}N_6Br_2 = (HO)_2C_6Br(NO_2)_2\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C_6Br(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Aus dem Hydrazon (s. o.) mit heißem Eisessig (D., *B.* **41**, 1625). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: ca. 320°.

4-Methoxy-2-sulfhydryl-acetophenon, 5-Methoxy-2-acetyl-thiophenol $C_9H_{10}O_2S = (CH_3\cdot O)(HS)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 3-Methoxy-thiophenol mit Acetylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff in der Kälte und Verseifung des intermediär gebildeten Acetats $(CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot S)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$ mit verd. Salzsäure in der Wärme (Höchster Farbw., D. R. P. 202632; *C.* **1908** II, 1659). — Tafelförmige Krystalle. F: 94—96°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther, Ligroin, kaltem Alkohol.

4-Äthoxy-2-sulfhydryl-acetophenon, 5-Äthoxy-2-acetyl-thiophenol $C_{10}H_{12}O_2S = (C_2H_5\cdot O)(HS)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. Krystalle. F: 64—65°; sehr wenig löslich in Alkohol, Ligroin und kaltem Alkohol (H. F., D. R. P. 202632; *C.* **1908** II, 1659).

2. ***2.5-Dioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.5-dioxy-phenyl]-keton, 2-Acetyl-hydrochinon, 2-Aceto-hydrochinon, 2.5-Dioxy-acetophenon, Chinacetophenon*** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. Stellungsbezeichnung in den von „Chinacetophenon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Hydrochinon mit 1,5 Tln. Eisessig und 1½ Tln. $ZnCl_2$ auf 140—145° (NENCKI, SCHMID, *J. pr.* [2] **23**, 546). Aus Benzochinon und Acetaldehyd im Sonnenlicht, neben Chinhydron (KLINGER, KOLVENBACH, *B.* **31**, 1214). — Schwach gelbgrüne, salmiakähnliche Krystalle (aus Wasser). F: 202° (N., SCH.). Sublimiert in grüngelben Nadeln (KL., KO.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (N., SCH.), schwer in Benzol und Äther (KL., KO.), leicht in Alkohol (N., SCH.). In Ätzalkalien mit gelber Farbe löslich (N., SCH.), ebenso in Ammoniak und Sodalösung (KL., KO.). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine bald verschwindende tiefblaue Färbung (N., SCH.). — Gibt bei Einw. von H_2O_2 in alkal. Lösung geringe Mengen Oxyhydrochinon (DAKIN, *Am.* **42**, 495). Reduziert alkal. Kupferlösung (N., SCH.). Die mit etwas Benzochinon versetzte äther. Lösung hinterläßt auf Filtrierpapier beim Verdunsten einen tiefroten Fleck (Chinhydronbildung) (KL., KO.).

OH
3 2
4 1 ·CO·CH_3
5 6 ω
OH

Verbindung $C_{10}H_8O_3$ („Dehydroacetylchinacetophenon"). *B.* Aus Chinacetophenon durch 13-stdg. starkes Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und Auskochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (TAHARA, *B.* **25**, 1303). — Prismen (aus Alkohol). F: 220°. Unlöslich in Äther. Leicht löslich in Alkalien.

2-Oxy-5-methoxy-acetophenon, Chinacetophenon-5-methyläther $C_9H_{10}O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Chinacetophenon, Dimethylsulfat und Natronlauge, neben Chinacetophenondimethyläther (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **37**, 774 Anm.). Aus Hydrochinondimethyläther und Acetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ in geringer Menge, neben dem Hauptprodukt Chinacetophenondimethyläther (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **38**, 792). — Schwach gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 52° (v. KO., L.). — Kondensiert sich in Alkohol mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge zu 6-Methoxy-4-oxo-flavan (O = 1) (v. KO., L.); analoge Oxoflavane entstehen mit Cuminol (v. KO., *B.* **40**, 3669), Salicylaldehyd-methyläther (KATSCHALOWSKY, v. KO., *B.* **37**, 2348), 3-Methoxybenzaldehyd (v. KO., OTTMANN, *B.* **37**, 958), Anisaldehyd (v. KO., STOPPANI, *B.* **37**, 782), Veratrumaldehyd (v. KO., KUGLER, *B.* **37**, 779). Mit Resorcylaldehyd-dimethyläther gibt Chinacetophenon-monomethyläther dagegen nur kleine Mengen 6.2'.4'-Trimethoxy-4-oxoflavan und als Hauptprodukt 2-Oxy-5-methoxy-ω-[2.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon (BONIFAZI, v. KO., TAMBOR, *B.* **39**, 88).

2.5-Dimethoxy-acetophenon, Chinacetophenon-dimethyläther $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrochinondimethyläther und Acetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KLAGES, *B.* **37**, 3996; KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* **38**, 791), neben etwas Chinacetophenon-5-methyläther (KA., B.). — Prismatische Krystalle. F: 20—22° (KAU., B.). Kp_{14}: 155—158° (KAU., B.); Kp_{15}: 156—158° (KL.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (KAU., B.). D_4^{20}: 1,1385 (KL.); D_{24}^{22}: 1,1335 (KAU., *Ph. Ch.* **55**, 555). Die Lösungen in Alkoholen,

besonders in Isobutylalkohol und Benzylalkohol, fluorescieren violett (KAU., B.; vgl. KAU., *Ph. Ch.* **55**, 557; *B.* **40**, 2346). Magnetische Rotation: KAU., B.; KAU., *Ph. Ch.* **55**, 555, 557.

2-Oxy-5-äthoxy-acetophenon, Chinacetophenon-5-äthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (C_2H_5 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Chinacetophenon (10 g), Äthylbromid (10 g) und KOH (4 g) in Alkohol beim Erhitzen (v. KOSTANECKI, LEVY, TAMBOR, *B.* **32**, 328). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 57°. — Liefert mit Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge 6-Äthoxy-4-oxo-flavan (O = 1).

2.5-Diäthoxy-acetophenon, Chinacetophenon-diäthyläther $C_{12}H_{16}O_3 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Chinacetophenon (10 g), Äthylbromid (16 g) und KOH (8 g) in Alkohol (v. K., L., T., *B.* **32**, 328). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (FOCK, *B.* **32**, 329; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 566). F: 42°; sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf (v. K., L., T.).

2(?)-Oxy-5(?)-acetoxy-acetophenon, Chinacetophenon-5(?)-acetat $C_{10}H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Chinacetophenon mit Essigsäureanhydrid (KLINGER, KOLVENBACH, *B.* **31**, 1216). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 91°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in heißem Wasser; in verd. Natronlauge mit gelber Farbe unter Verseifung löslich.

2.5-Diacetoxy-acetophenon, Chinacetophenon-diacetat $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Chinacetophenon mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid (KLINGER, KOLVENBACH, *B.* **31**, 1216). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 68°. Wird von Natronlauge leicht verseift.

2.5-Dioxy-acetophenon-oxim, Chinacetophenon-oxim $C_8H_9O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. *B.* Aus Chinacetophenon mit alkal. Hydroxylaminlösung (PERKIN, *Soc.* **67**, 998). — Blättchen (aus Toluol). F: 149—150°.

2.5-Dimethoxy-acetophenon-semicarbazon, Chinacetophenon-dimethyläther-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_3N_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 181—182° (KLAGES, *B.* **37**, 3996).

3. ***3.4-Dioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, 4-Acetyl-brenzcatechin, 4-Aceto-brenzcatechin, 3.4-Dioxy-acetophenon*** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon mit Zink und Salzsäure (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 157; *B.* **26** Ref., 589). Beim Erhitzen von Luteolin (Syst. No. 2568) mit starker Kalilauge (PERKIN, HORSFALL, *Soc.* **77**, 1322). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 116° (Dz.). Gibt mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung (Dz.). — Steigert den Blutdruck (DAKIN, *C.* **1905** II, 1459).

4-Oxy-3-methoxy-acetophenon, Acetovanillon, Apocynin $C_9H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$. *V.* In der Wurzel von Apocynum cannabinum (FINNEMORE, *Soc.* **93**, 1513). In der Wurzel von Apocynum androsaemifolium (MOORE, *Soc.* **95**, 744). — *B.* Neben anderen Produkten in geringer Menge bei der Oxydation des Eugenolacetats mit Kaliumpermanganat in verd. Essigsäure (TIEMANN, *B.* **24**, 2856; vgl. TIEMANN, *B.* **9**, 419; T., NAGAI, *B.* **10**, 204). Bei der Destillation eines Gemenges aus vanillinsaurem und essigsaurem Calcium in geringer Menge (NEITZEL, *B.* **24**, 2868; vgl. indessen FINNEMORE, *Soc.* **93**, 1518). Wird in geringer Menge erhalten, wenn man 30—40 Tle. eines Gemisches aus gleichen Tln. $ZnCl_2$ und $AlCl_3$ in eine Lösung von 60 Tln. Guajacol in 120 Tln. Eisessig einträgt und dann $1^1/_2$—2 Stdn. auf 140—150° erhitzt (OTTO, *B.* **24**, 2869; F., *Soc.* **93**, 1519). Man führt 3-Methoxy-4-benzoyloxy-benzaldehyd mit Methylmagnesiumjodid in das Carbinol $(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ über, oxydiert dieses mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu 3-Methoxy-4-benzoyloxy-acetophenon und verseift letzteres durch Kochen mit verd. Natronlauge (F., *Soc.* **93**, 1520). Bei der Hydrolyse von Androsin (Acetovanillonglykosid, Syst. No. 4776) mit verd. Schwefelsäure (M., *Soc.* **95**, 747). Bei 6-stdg. Kochen von 10 g Scoparin (Syst. No. 4865) mit 120 ccm 6—7%iger Kalilauge (GOLDSCHMIEDT, HEMMELMAYR, *M.* **15**, 338). — Prismen (aus siedendem Wasser). F: 115° (N.), 115° (korr.) (F.). Kp: 295—300°; Kp_{15-20}: 233—235° (N.). Mit Wasserdampf wenig flüchtig (F., *Soc.* **93**, 1514). 100 Tle. Wasser lösen 0,5 Tle. Acetovanillon bei Zimmertemperatur, 100 Tle. 90%iger Alkohol lösen bei 9° 7,66 Tle. (N.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform (F., *Soc.* **93**, 1514), löslich in Benzol (N.), nahezu unlöslich in Ligroin (N.), unlöslich in Petroläther (F., *Soc.* **93**, 1514). — Acetovanillon gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ bei gewöhnlicher Temperatur eine intensive blauviolette Färbung; erwärmt man diese Lösung unter Zusatz von weiterem $FeCl_3$, so erhält man Dehydrodiacetovanillon $[-C_6H_2(CO \cdot CH_3)(O \cdot CH_3)(OH)]_2$ (Syst. No. 851) (T.; N.). Gibt bei der Reduktion in verd. Alkohol mit Natriumamalgam in geringer Menge Methyl-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-carbinol neben einer bei 185—190° schmelzenden Verbindung (F., *Soc.* **93**, 1522). — $NaC_9H_9O_3$. Faserige Krystallmasse (N.). — $KC_9H_9O_3 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln (aus feuchtem Alkohol + Amylalkohol) (F., *Soc.* **93**, 1515). — $KC_9H_9O_3$. Faserige Krystallmasse (N.). — $Cu(C_9H_9O_3)_2$. Gelblichgrüner Niederschlag (N.). — $Ba(C_9H_9O_3)_2$ (N.).

3.4-Dimethoxy-acetophenon, Acetoveratron $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetovanillon durch Digerieren seiner Alkalisalze in alkoh. Lösung mit Methyljodid (NEITZEL, *B.* **24**, 2864). Man trägt Natrium in eine methylalkoholische Lösung von Acetovanillon und CH_3I ein und kocht auf dem Wasserbade (FINNEMORE, *Soc.* **93**, 1515). Durch Oxydation von 3.4-Dimethoxy-1-isopropenyl-benzol mittels $KMnO_4$ in der Kälte (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 597). Aus 3.4-Dimethoxy-hydratropaaldehyd durch Oxydation mit Chromsäuremischung (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 566). Aus 3.4-Dimethoxy-hydratropasäure durch Oxydation mit Chromsäuremischung (BOUG.). — *Darst.* Durch Zutropfen von 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid zu einem Gemenge von 1 Mol.-Gew. Veratrol mit 1 Mol.-Gew. $AlCl_3$ und mäßiges Erwärmen zum Schluß (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **17**, 1021). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 48° (BÉ., T.), 48—49° (N.), 49—50° (BOUV.), 51° (korr.) (F.). Kp_{15}: 207° (N.); Kp_{10}: 205° (BOUV.). Mit Wasserdampf nur wenig flüchtig (N.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (N.). Wird aus der Chloroformlösung durch Ligroin, aus der wäßr. Lösung durch Alkalilauge gefällt (N.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganatlösung je nach den Versuchsbedingungen 3.4-Dimethoxy-phenylglyoxylsäure (BOUG.) und Veratrumsäure (N.). Liefert mit Salicylaldehyd in Gegenwart von starker Natronlauge 3.4-Dimethoxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon (ZWAYER, v. KOSTANECKI, *B.* **41**, 1339).

3-Methoxy-4-äthoxy-acetophenon $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Digerieren der Alkalisalze des Acetovanillons mit Äthyljodid in alkoh. Lösung (NEITZEL, *B.* **24**, 2864). — Nadeln (aus 40%igem Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Wird aus der Chloroformlösung durch Ligroin gefällt.

Glykosid des 4-Oxy-3-methoxy-acetophenons, Glykosido-acetovanillon, Androsin $C_{15}H_{20}O_8 = (C_6H_{11}O_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$ s. Syst. No. 4776.

3-Methoxy-4-acetoxy-acetophenon $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetovanillon durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (NEITZEL, *B.* **24**, 2865) unter Zusatz von Natriumacetat (FINNEMORE, *Soc.* **93**, 1515). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 58° (N.), 57° (korr.) (F.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (N.).

3.4-Diacetoxy-acetophenon $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. Tafeln (aus Essigsäure). F: 87° (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 159; VOSWINCKEL, *B.* **42**, 4653 Anm.).

4-Oxy-3-methoxy-acetophenon-oxim, Acetovanillon-oxim $C_9H_{11}O_3N = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus Acetovanillon und freiem Hydroxylamin in Alkohol (NEITZEL, *B.* **24**, 2867). — Krystalle (aus Benzol). F: 95°. Ziemlich löslich in Wasser.

3-Methoxy-4-äthoxy-acetophenon-oxim $C_{11}H_{15}O_3N = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Aus 3-Methoxy-4-äthoxy-acetophenon mit freiem Hydroxylamin in Alkohol (N., *B.* **24**, 2867). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 116—118°.

4-Oxy-3-methoxy-acetophenon-semicarbazon, Acetovanillon-semicarbazon $C_{10}H_{13}O_3N_3 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Man setzt eine Lösung von 2 g salzsaurem Semicarbazid und 2 g Natriumacetat in 5 ccm Wasser zu einer Lösung von 2 g Acetovanillon in 20 ccm 50%igem Alkohol (FINNEMORE, *Soc.* **93**, 1517). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 166° (korr.).

4-Chloracetyl-brenzcatechin, ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon $C_8H_7O_3Cl = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Brenzcatechin mit 1 Mol.-Gew. (1 Tl.) Chloressigsäure und (1 Tl.) $POCl_3$ auf dem Wasserbade (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 154; *B.* **26** Ref., 589). Aus Brenzcatechin und Chloracetylchlorid auf dem Wasserbade (Dz., Ж. **25**, 156; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 858). Aus Brenzcatechin mit Chloressigsäureanhydrid (Ch. F. v. H.). — Krystallisiert in Prismen mit 1 H_2O; schmilzt wasserfrei bei 173°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwerer in Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe; gibt in wäßr. Lösung mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung, die durch Sodazusatz purpurrot wird (Dz., Ж. **25**, 155; *B.* **26** Ref., 589). Reduziert Silbersalze, aber keine Kupfersalze; gibt bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 3.4-Dioxy-acetophenon (S. 272) (Dz., Ж. **25**, 157; *B.* **26** Ref., 589). Chloracetyl-brenzcatechin liefert mit alkoh. Ammoniak ein Ammoniumsalz (S. 274) (Dz., Ж. **25**, 276; *B.* **26** Ref., 812). Mit 35—37%igem wäßr. Ammoniak bildet sich zunächst dasselbe schwerlösliche Ammoniumsalz, das dann bei längerem Schütteln mit der Ammoniaklösung in 4-Aminoacetyl-brenzcatechin übergeht (Höchster Farbw., D. R. P. 155632; *C.* **1904** II, 1487; STOLZ, *B.* **37**, 4154). Chloracetyl-brenzcatechin gibt mit Hydroxylamin 3.4-Dioxy-phenylglyoxim (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 195655; *C.* **1908** I, 1435). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4-Chloracetyl-brenzcatechin-diacetat (Dz., Ж. **25**, 157; *B.* **26** Ref., 589), beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat 4-Acetoxyacetyl-brenzcatechin-diacetat (VOSWINCKEL, *B.* **42**, 4651). Chloracetyl-brenzcatechin wird in alkoh. Lösung durch eine 40%ige wäßr. Methylaminlösung zunächst in sein Methylaminsalz

(s. u.) übergeführt, das bei längerem Stehen oder gelindem Erwärmen mit dem Überschuß der Methylaminlösung in 4-Methylaminoacetyl-brenzcatechin (Adrenalon) übergeht (Höchster Farbw., D. R. P. 152814; *C.* **1904** II, 270; St.). Chloracetyl-brenzcatechin gibt beim Erwärmen mit Dimethylamin in Alkohol 4-Dimethylaminoacetyl-brenzcatechin (Dz., Ж. **25**, 277; *B.* **26** Ref., 812; Ch. F. v. H.), mit Anilin in Alkohol 4-Anilinoacetyl-brenzcatechin (Dz., Ж. **25**, 279; *B.* **26** Ref., 812; Ch. F. v. H.). Mit Dimethylanilin erhält man in absol.-alkoh. Lösung Dimethyl-phenyl-[3.4-dioxy-phenacyl]-ammoniumchlorid (Dz., Ж. **25**, 281; *B.* **26** Ref., 812; Ch. F. v. H.). — Bewirkt Erhöhung des Blutdrucks (Friedmann, *B. Ph. P.* **6**, 93; Dakin, *C.* **1905** II, 1459). — $NH_4C_8H_6O_3Cl + {}^1/_2 H_2O$. Citronengelbe Prismen (Dz., Ж. **25**, 276; *B.* **26** Ref., 812). — Methylaminsalz. Gelbe tafelförmige Prismen. F: 130° (Dz., Ж. **25**, 277).

4-Chloracetyl-brenzcatechin-diacetat, ω-Chlor-3.4-diacetoxy-acetophenon $C_{12}H_{11}O_5Cl = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Dzierzgowski, Ж. **25**, 157; *B.* **26** Ref., 589). — Schuppen (aus wäßr. Essigsäure). F: 95° (Dz.), 110° (Voswinckel, *B.* **42**, 4652 Anm.). — Gibt mit Methylaminlösung das 4-Methylaminoacetyl-brenzcatechin (V.).

4-Dichloracetyl-brenzcatechin, ω.ω-Dichlor-3.4-dioxy-acetophonon $C_8H_6O_3Cl_2 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Durch Erwärmen von 15 g Dichloressigsäure mit 10 g Brenzcatechin und 15 g $ZnCl_2$ auf 150° bis zum Aufhören der Gasentwicklung (Bruhns, *B.* **34**, 92). — Blättchen (aus Benzol). F: 112°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, weniger leicht in Benzol. — Wird von Alkalien unter Braunfärbung zersetzt. Färbt Tonerdebeize hellgelb, Eisenbeize graugrün. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung grün, auf Zusatz von Soda rot. Gibt mit Semicarbazid das Disemicarbazon, mit Phenylhydrazin das Bisphenylhydrazon des 3.4-Dioxy-phenylglyoxals.

4-Bromacetyl-brenzcatechin, ω-Brom-3.4-dioxy-acetophenon $C_8H_7O_3Br = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Durch Erwärmen von Brenzcatechin und Bromessigsäure mit $POCl_3$ (Dzierzgowski, Ж. **25**, 159; *B.* **26** Ref., 589; Chem. Fabr. v. Heyden, D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 857). Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von Brenzcatechin und Bromessigsäure bei 125° in geringer Menge (D., Ж. **25**, 159). — Nadeln mit $1H_2O$. F: 167° (D.), 170° (Ch. F. v. H.).

4-Nitroacetyl-brenzcatechin, ω-Nitro-3.4-dioxy-acetophenon $C_8H_7O_5N = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf ω-Nitro-acetoveratron (s. u.) in Benzol oder Toluol (Höchster Farbw., D. R. P. 195814; *C.* **1908** I, 1225). In analoger Weise aus ω-Nitro-acetopiperon (Syst. No. 2742) (H. F.). — Gelbliche Krystalle. Schwärzt sich bei 170—180° und schmilzt bei 188° unter Zersetzung. Löslich in etwa 10 Tln. heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol. In verd. Natronlauge löslich mit intensiv roter Farbe. Die verd. wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. — Geht bei der Reduktion in 4-Aminoacetyl-brenzcatechin und β-Oxy-β-[3.4-dioxy-phenyl]-äthylamin über.

4-Nitroacetyl-brenzcatechin-dimethyläther, ω-Nitro-3.4-dimethoxy-acetophenon, ω-Nitro-acetoveratron $C_{10}H_{11}O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Man kondensiert Veratrumaldehyd mit Nitromethan, behandelt das Kondensationsprodukt zunächst mit Brom und dann mit methylalkoholischem Kali und verseift das so erhaltene Dimethylacetal des ω-Nitro-acetoveratrons mit Säuren (Höchster Farbw., D. R. P. 195814; *C.* **1908** I, 1225). — Nädelchen (aus Essigester). F: 144°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in Essigester.

4. ***3.5-Dioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[3.5-dioxy-phenyl]-keton, 5-Acetyl-resorcin, 5-Aceto-resorcin, 3.5-Dioxy-acetophenon*** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$.

3.5-Dimethoxy-acetophenon $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten durch Kochen von 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (O = 1) (Syst. No. 2447) mit 15%iger Kalilauge (Bülow, Riess, *B.* **36**, 2302). — Farblose Flüssigkeit. Kp: 290—291°.

3.5-Dimethoxy-acetophenon-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_3N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 192° (B., R., *B.* **36**, 2302).

5. ***4.1²-Dioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Oxymethyl-[4-oxy-phenyl]-keton, 4.ω-Dioxy-acetophenon, p-Oxy-phenacylalkohol*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

Phenoxymethyl-[4-methoxy-phenyl]-keton, 4-Methoxy-ω-phenoxy-acetophenon, Phenyl-[4-methoxy-phenacyl]-äther $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anisol und Phenoxyessigsäurechlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (Stoermer, Atenstädt, *B.* **35**, 3565). — Krystalle. F: 67°. Kp_{20}: 230—233°. — Gibt bei der Oxydation Anissäure.

Phenoxymethyl-[4-äthoxy-phenyl]-keton, 4-Äthoxy-ω-phenoxy-acetophenon, Phenyl-[4-äthoxy-phenacyl]-äther $C_{16}H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 102°; Kp_{25}: 245—248° (ST., A., *B.* **35**, 3565).

Phenoxymethyl-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim $C_{15}H_{15}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 105° (ST., A., *B.* **35**, 3565).

Phenoxymethyl-[4-äthoxy-phenyl]-ketoxim $C_{16}H_{17}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 116° (ST., A., *B.* **35**, 3565).

Bis-[4-methoxy-phenacyl]-seleniddichlorid $C_{18}H_{18}O_4Cl_2Se = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2)_2SeCl_2$. *B.* Aus $SeCl_4$ (1 Mol.-Gew.) und p-Acetyl-anisol (2 Mol.-Gew.) in Äther (KUNCKELL, ZIMMERMANN, *A.* **314**, 289). — Nadeln. F: 122°.

Bis-[4-methoxy-phenacyl]-telluriddichlorid $C_{18}H_{18}O_4Cl_2Te = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2)_2TeCl_2$. *B.* Aus p-Acetyl-anisol und $TeCl_4$ in absol. Äther (RUST, *B.* **30**, 2833). — Nädelchen (aus Chloroform). F: 190°. Löslich in Aceton und Chloroform.

Bis-[4-äthoxy-phenacyl]-telluriddichlorid $C_{20}H_{22}O_4Cl_2Te = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2)_2TeCl_2$. *B.* Aus p-Acetyl-phenetol (2 Mol-Gew.) und Tellurtetrachlorid (1 Mol.-Gew.) (ROHRBAECH, *A.* **315**, 16). — Nädelchen. Färbt sich bei 184° schwarz und schmilzt bei 212° bis 213° unter Aufschäumen. Löslich in Chloroform, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol.

6. ***3.4-Dioxy-1²-oxo-1-äthyl-benzol, 3.4-Dioxy-phenylacetaldehyd*** $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CHO$.

3.4-Diacetoxy-phenylacetaldehyd $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Aus dem Triacetat des β-[3.4-Dioxy-phenyl]-äthylalkohols beim Kochen mit Acetanhydrid und Kaliumacetat oder beim Erhitzen für sich auf 130° (VOSWINCKEL, *B.* **42**, 4652). — Tafeln oder Blättchen (aus absol. Alkohol durch Wasser). F: 88°.

7. ***2.1¹-Dioxy-1²-oxo-1-äthyl-benzol, o-Oxy-mandelsäurealdehyd*** $C_8H_8O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CHO$. *B.* Neben Chlorcumaron beim Behandeln von 2.3-Dichlorcumaron (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2366) mit wäßr. Natriumacetatlösung (STOERMER, *A.* **313**, 96). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 63—64°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, Ligroin, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ rotviolett gefärbt. — Reduziert FEHLINGsche Lösung und Silberlösung. Färbt sich in wäßr. Lösung mit NaOH sofort gelb und geht in Lösung; erwärmt man diese Lösung einige Zeit, so entweicht ein Silbernitratlösung reduzierendes Gas (Formaldehyd?); beim Ansäuern der Lösung fällt Salicylaldehyd aus. Gibt ein in nicht ganz reinem Zustande bei 189—190° schmelzendes Semicarbazon. — Schmeckt scharf und bitter und wirkt lokal anästhesierend.

[Formel: O, CHCl, CHCl]

8. ***1-Äthyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(2 oder 4 oder 5)-dion-(3.6), 3 oder 5 oder 6-Oxy-2-äthyl-benzochinon-(1.4)*** $C_8H_8O_3 = (HO)(O:)C_6H_2(C_2H_5):O$.

x-Äthoxy-2-äthyl-benzochinon-(1.4)-monoxim bezw. **x-Nitroso-x-äthyl-resorcinmonoäthyläther** $C_{10}H_{13}O_3N = (C_2H_5\cdot O)(O:)C_6H_2(C_2H_5):N\cdot OH$ bezw. $(C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_2(C_2H_5)\cdot NO$. *B.* Aus (bei der Einw. von Äthyljodid + KOH auf Resorcin entstehendem) unreinem Äthylresorcindiäthyläther durch $NaNO_2$ + Salzsäure (KRAUS, *M.* **12**, 375). — Gelbe Prismen (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 150°, ohne zu schmelzen.

9. ***4.5-Dioxy-1¹-oxo-1.2-dimethyl-benzol, 4.5-Dioxy-2-methyl-benzaldehyd, 4.5-Dioxy-o-toluylaldehyd***[1]) $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$.

4-Oxy-5-methoxy-2-methyl-benzaldehyd, 4-Oxy-5-methoxy-o-toluylaldehyd, Homovanillin $C_9H_{10}O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 3-Oxy-4-methoxy-1-methyl-benzol mit Chloroform und Natronlauge (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 91170; *Frdl.* **4**, 1290). — Schuppen oder Nadeln. Riecht dem Vanillin ähnlich. F: 165°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol.

4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzaldehyd, 4.5-Dimethoxy-o-toluylaldehyd $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine Mischung von 3.4-Dimethoxy-1-methyl-benzol und wasserfreier Blausäure bei Gegenwart von $AlCl_3$, zuletzt bei 40°, und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Eis und verd. Salzsäure (PERKIN, WEIZMANN,

[1]) Bezifferung von „o-Toluylaldehyd" s. Bd. VII, S. 295.

Soc. **89**, 1650). Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 15 g 3.4-Dimethoxy-1-methyl-benzol, 20 g Benzol, 17 g wasserfreier Blausäure und 25 g $AlCl_3$ erst unter Kühlung, dann bis 30° und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 370). — Nadeln (aus Methylalkohol oder Ligroin). Riecht vanillinartig (P., W.). F: 76° (P., W.). — Liefert bei der Oxydation 4.5-Dimethoxy-o-toluylsäure und 4.5-Dimethoxy-phthalsäure (P., W.).

4-Oxy-5-äthoxy-2-methyl-benzaldehyd, 4-Oxy-5-äthoxy-o-toluylaldehyd $C_{10}H_{12}O_3$ = $(C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 3-Oxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol mit Chloroform und Natronlauge (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 91170; *Frdl.* **4**, 1290). — Riecht vanillinähnlich. F: 91°. Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol.

4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-benzaldehyd, 4-Methoxy-5-äthoxy-o-toluylaldehyd $C_{11}H_{14}O_3$ = $(C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Analog der des 4.5-Dimethoxy-o-toluylaldehyds (GATTERMANN, *A.* **357**, 371). — F: 33—34°. Kp: 293—294°.

4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzaldoxim, 4.5-Dimethoxy-o-toluylaldoxim $C_{10}H_{13}O_3N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124° (G., *A.* **357**, 371).

4-Methoxy-5-äthoxy-2-methyl-benzaldoxim, 4-Methoxy-5-äthoxy-o-toluylaldoxim $C_{11}H_{15}O_3N$ = $(C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 116,5° (G., *A.* **357**, 371).

Bis-[4.5-dimethoxy-2-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4.5-Dimethoxy-o-toluylaldehyds $C_{20}H_{24}O_4N_2$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)_2$. Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 228° (G., *A.* **357**, 371).

4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzaldehyd-semicarbazon, 4.5-Dimethoxy-o-toluylaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_3N_3$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-2-methyl-benzaldehyd in Methylalkohol mit einer konz. wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1650). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 216—218°.

10. ***4.6-Dioxy-1¹-oxo-1.2-dimethyl-benzol, 4.6-Dioxy-2-methyl-benzaldehyd, 4.6-Dioxy-o-toluylaldehyd***[1]***, Orcylaldehyd*** $C_8H_8O_3$ = $(HO)_2C_6H_2(CH)_3\cdot CHO$. *B.* Entsteht neben zwei isomeren Dioxy-methyl-isophthaldehyden (α- und β-Orcendialdehyd) (Syst. No. 799) beim Behandeln von 5 Tln. Orcin in einer Lösung von 40—50 Tln. KOH in 200—250 Tln. heißen Wassers mit 20—24 Tln. Chloroform (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* **12**, 999). Durch Einleiten von HCl in eine Suspension von Orcin und Knallquecksilber in absol. Äther und Spaltung des entstandenen Oxims mit verd. Schwefelsäure (ZIEGLER, D. R. P. 114195; *C.* **1900** II, 995; SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1444). Aus Orcin durch Einw. von Formaldehyd in Gegenwart einer aromatischen Hydroxylaminsulfonsäure und Spaltung des Reaktionsproduktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105798, *C.* **1900** I, 523). Aus 5-Methyl-umbelliferon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2511) beim Schmelzen mit Kali (v. PECHMANN, WELSCH, *B.* **17**, 1650). — *Darst.* Durch Einleiten von HCl in eine absol.-äther. Lösung von Orcin und wasserfreier Blausäure und Zersetzung des entstandenen salzsauren Aldimids durch siedendes Wasser (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 279; vgl. GA., BERCHELMANN, *B.* **31**, 1768; GA., *A.* **357**, 320, 340). — Nadeln (aus Wasser). F: 177° bis 178° (TI., K.), 179° (v. P., W.), 180° (GA., K.), 181—182° (SCH., BERTSCH). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, heißem Benzol und siedendem Wasser, schwer in kaltem Wasser (TI., H.). Die wäßr. Lösung wird durch $FeCl_3$ rotbraun gefärbt (TI., H.). Orcylaldehyd löst sich mit gelber Farbe in Alkalien (THIEL, SCHUMACHER, ROEMER, *B.* **38**, 3861). Ist zweibasisch; Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstitration") als Maß der Acidität: TH., SCHU., R.; TH., R., *Ph. Ch.* **63**, 743. Verbindet sich nicht mit $NaHSO_3$ (TI., H.). — Durch Kochen von Orcylaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird 5-Methyl-umbelliferon-acetat gebildet (TI., H.).

4-Oxy-6-methoxy-2-methyl-benzaldehyd, 4-Oxy-6-methoxy-o-toluylaldehyd $C_9H_{10}O_3$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$. *Darst.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 15 g Orcinmonomethyläther, 30 ccm Benzol, 15 ccm wasserfreier Blausäure und 22 g $AlCl_3$ erst bei Zimmertemperatur, dann bei 30—40° und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 346). — Nadeln (aus Benzol oder SO_2-haltigem Wasser). F: 188°.

4.6-Dimethoxy-2-methyl-benzaldehyd, 4.6-Dimethoxy-o-toluylaldehyd $C_{10}H_{12}O_3$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$. *Darst.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 20 g Orcindimethyläther, 40 ccm Benzol, 20 ccm wasserfreier Blausäure und 30 g $AlCl_3$, zuletzt bei 30—40°, und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (G., *A.* **357**, 372). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 62°.

[1]) Bezifferung von „o-Toluyldehyd" s. Bd. VII, S. 295.

4.6-Dioxy-2-methyl-benzaldoxim, 4.6-Dioxy-o-toluylaldoxim $C_8H_9O_3N$ = $(HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine Suspension von Orcin und Knallquecksilber in absolutem Äther (ZIEGLER, D. R. P. 114195; *C.* **1900** II, 995; SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1444). — Nadeln (aus Wasser). F: 200° (SCH., B.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Ligroin (SCH., B.).

4-Oxy-6-methoxy-2-methyl-benzaldoxim, 4-Oxy-6-methoxy-o-toluylaldoxim $C_9H_{11}O_3N$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus Ligroin). F: 127° (GATTERMANN, *A.* **357**, 347).

Bis-[4-oxy-6-methoxy-2-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4-Oxy-6-methoxy-o-toluylaldehyds $C_{18}H_{20}O_4N_2$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Gelbe Blättchen. Färbt sich bei 250° dunkel, schmilzt bei 253° unter Zersetzung (G., *A.* **357**, 347).

Bis-[4.6-dimethoxy-2-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4.6-Dimethoxy-o-toluylaldehyds $C_{20}H_{24}O_4N_2$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)_2$. Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 193° (G., *A.* **357**, 372).

11. ***4.5-Dioxy-1¹-oxo-1.3-dimethyl-benzol, 4.5-Dioxy-3-methyl-benzaldehyd, 4.5-Dioxy-m-toluylaldehyd***[1] $C_8H_8O_3$ = $(HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$.

4-Oxy-5-methoxy-3-chlormethyl-benzaldehyd, 3¹-Chlor-4-oxy-5-methoxy-m-toluylaldehyd, 5-Chlormethyl-vanillin[2] $C_9H_9O_3Cl$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_2Cl)\cdot CHO$. *B.* Aus Vanillin und dem Einwirkungsprodukt von Salzsäure auf Formaldehyd, sog. Chlormethylalkohol (vgl. Bd. I, S. 580), in Gegenwart von konz. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 114194; *C.* **1900** II, 928). Aus Vanillin, „Chlormethylalkohol" und Phosphoroxychlorid (B. & Co., D. R. P. 120374; *C.* **1901** I, 1126). — Blättchen. F: 127°.

4-Oxy-5-methoxy-3-jodmethyl-benzaldehyd, 3¹-Jod-4-oxy-5-methoxy-m-toluylaldehyd, 5-Jodmethyl-vanillin[2] $C_9H_9O_3I$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CH_2I)\cdot CHO$. *B.* Man versetzt in Eisessig gelöstes Vanillin mit dem Einwirkungsprodukt von Jodwasserstoffsäure auf Formaldehyd und gibt Phosphoroxychlorid zu (B. & Co., D. R. P. 120374; *C.* **1901** I, 1126). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol, Äther, Eisessig. Beim Stehen im Lichte werden die Lösungen rötlich.

12. ***4.6-Dioxy-1¹-oxo-1.3-dimethyl-benzol, 4.6-Dioxy-3-methyl-benzaldehyd, 4.6-Dioxy-m-toluylaldehyd***[1]***, Kresorcylaldehyd*** $C_8H_8O_3$ = $(HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 7 g 2.4-Dioxy-1-methyl-benzol (Kresorcin), 60 g Benzol, 10 ccm wasserfreier Blausäure und 15 g $AlCl_3$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 340). — Nadeln (aus Benzol). F: 146,5°.

4.6-Dimethoxy-3-methyl-benzaldehyd, 4.6-Dimethoxy-m-toluylaldehyd $C_{10}H_{12}O_3$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 4 g 2.4-Dimethoxy-1-methyl-benzol, 20 g Benzol, 5 ccm wasserfreier Blausäure und 7 g $AlCl_3$ und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (G., *A.* **357**, 372). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116,5°.

4.6-Dimethoxy-3-methyl-benzaldoxim, 4.6-Dimethoxy-m-toluylaldoxim $C_{10}H_{13}O_3N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Blätter (aus verd. Alkohol). F: 145° (G., *A.* **357**, 372).

Bis-[4.6-dioxy-3-methyl-benzal]-hydrazin, Azin des 4.6-Dioxy-m-toluylaldehyds $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = $(HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Nitrobenzol). F: 303° (Zers.) (G., *A.* **357**, 341).

13. ***5.6-Dioxy-1¹-oxo-1.3-dimethyl-benzol, 5.6-Dioxy-3-methyl-benzaldehyd, 5.6-Dioxy-m-toluylaldehyd***[1] $C_8H_8O_3$ = $(HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$.

6-Oxy-5-methoxy-3-methyl-benzaldehyd, 6-Oxy-5-methoxy-m-toluylaldehyd, 3-Methoxy-5-methyl-salicylaldehyd[3] $C_9H_{10}O_3$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methoxy-1-methyl-benzol (Kreosol), Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, KOPPE, *B.* **14**, 2026). — Gelbes Öl. Siedet bei Luftabschluß unzersetzt bei 270—275°. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Färbt die Haut gelb.

14. ***6.3¹-Dioxy-1¹-oxo-1.3-dimethyl-benzol, 6-Oxy-3-oxymethyl-benzaldehyd, 4-Oxy-3-formyl-benzylalkohol, 5-Oxymethyl-salicylaldehyd***[3])

[1]) Bezifferung von „m-Toluylaldehyd" s. Bd. VII, S. 296.
[2]) Bezifferung von „Vanillin" s. S. 247.
[3]) Bezifferung von „Salicylaldehyd" s. S. 31.

$C_8H_8O_3$ = HO·CH_2·C_6H_3(OH)·CHO. *B.* Durch 10 Minuten langes Kochen von 10 g Salicylaldehyd mit 15 g 40%iger Formaldehydlösung und 50 g konz. Salzsäure und Auskochen des Produkts mit Wasser (STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2456). Aus 6-Oxy-3-chlormethyl-benzaldehyd durch Kochen mit Wasser (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 126; STOERMER, OETKER, *B.* **37**, 193; vgl. EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 894) oder besser durch gelinde Digestion mit einem Gemisch von 3 Tln. Aceton und 1 Tl. Wasser (A., H.). Auf gleiche Weise auch aus 6-Oxy-3-brommethyl-benzaldehyd oder 6-Oxy-3-jodmethyl-benzaldehyd (A., H.). — Nadeln (aus Wasser). F: 108° (ST., B.), 110° (E.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Äther, etwas schwerer in Benzol und Chloroform (ST., B.). Die Lösung in Wasser ist farblos, in Alkalien gelb (A., H.). $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung intensiv violett (ST., B.). — Reduziert weder FEHLINGsche Lösung noch Silberlösung (ST., B.). Durch Methylierung mit überschüssigem Methyljodid in alkal. Methylalkohollösung und Oxydation des Reaktionsproduktes entsteht 4-Methoxy-isophthalsäure (ST., B.). Gibt beim Einleiten von HCl in die absol.-alkoh. Lösung 6-Oxy-3-chlormethyl-benzaldehyd (ST., B.). Erzeugt in Eiweißlösung eine grünlichgelbe Fällung (A., H.). Die wäßr. wie auch die alkal. Lösung färben die Haut intensiv gelb (A., H.).

Bis-[4-oxy-3-formyl-benzyl]-äther $C_{16}H_{14}O_5$ = (OHC)(HO)C_6H_3·CH_2·O·CH_2·C_6H_3(OH)·CHO. *B.* Neben 6-Oxy-3-chlormethyl-benzaldehyd aus Salicylaldehyd, Formaldehyd und Salzsäure (STOERMER, OETKER, *B.* **37**, 192). — Gelbliches Öl. Destilliert auch im Vakuum nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch HCl in alkoh.-äther. Lösung in 6-Oxy-3-chlormethyl-benzaldehyd übergeführt.

6-Oxy-3-acetoxymethyl-benzaldehyd, 4-Oxy-3-formyl-benzylacetat, 5-Acetoxymethyl-salicylaldehyd $C_{10}H_{10}O_4$ = CH_3·CO·O·CH_2·C_6H_3(OH)·CHO. *B.* Aus 3-Halogenmethyl-6-oxy-benzaldehyd durch Behandlung mit Natriumacetat in kochendem Eisessig (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 127). — Nadeln (aus Eisessig). F: 61—62°. Leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln. Löst sich beim vorsichtigen Behandeln mit sehr verd. Natronlauge; die Lösung zersetzt sich aber schon nach 10—15 Sekunden. Wird durch Kochen mit 75%-igem Aceton nicht verändert. Durch Einw. der äquimolekularen Menge Brom in Eisessig und Einleiten von HBr in die heiße Reaktionsflüssigkeit erhält man 5-Brom-6-oxy-3-brommethyl-benzaldehyd.

6-Oxy-3-oxymethyl-benzaldoxim, 5-Oxymethyl-salicylaldoxim $C_8H_9O_3N$ = HO·CH_2·C_6H_3(OH)·CH:N·OH. *B.* Aus 6-Oxy-3-oxymethyl-benzaldehyd in alkal. Lösung mit überschüssigem Hydroxylamin (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 127). — Gelblichweiße Nadeln (aus Essigester + Ligroin). F: 120—121°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Äther, schwer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin. — Liefert durch Kochen mit Essigsäureanhydrid das Diacetat des 6-Oxy-3-oxymethyl-benzonitrils.

6-Oxy-3-acetoxymethyl-benzaldoxim, 5-Acetoxymethyl-salicylaldoxim $C_{10}H_{11}O_4N$ = CH_3·CO·O·CH_2·C_6H_3(OH)·CH:N·OH. *B.* Aus 6-Oxy-3-acetoxymethyl-benzaldehyd mit überschüssigem freiem Hydroxylamin in absol.-alkoh. Lösung (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 127). — Nädelchen (aus Benzol-Ligroin). F: 133—134°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln außer in Ligroin.

Bis-[6-oxy-3-oxymethyl-benzal]-hydrazin, Azin des 5-Oxymethyl-salicylaldehyds $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = HO·CH_2·C_6H_3(OH)·CH:N·N:CH·C_6H_3(OH)·CH_2·OH. *B.* Aus 6-Oxy-3-oxymethyl-benzaldehyd und Hydrazinsulfat (STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2457). — Krystallpulver (aus absol. Alkohol). F: 219°. Fast unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol.

5-Brom-6-oxy-3-oxymethyl-benzaldehyd, 5-Brom-4-oxy-3-formyl-benzylalkohol, 3-Brom-5-oxymethyl-salicylaldehyd $C_8H_7O_3Br$ = HO·CH_2·C_6H_2Br(OH)·CHO. *B.* Aus 5-Brom-6-oxy-3-brommethyl-benzaldehyd durch Kochen mit wäßr. Aceton (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 128). — Gelblichweiße Nädelchen (aus Benzol). F: 84—85°. Leicht löslich in organischen Mitteln. Die wäßr. Lösung färbt die Haut gelb.

5-Brom-6-oxy-3-acetoxymethyl-benzaldehyd, 5-Brom-4-oxy-3-formyl-benzylacetat, 3-Brom-5-acetoxymethyl-salicylaldehyd $C_{10}H_9O_4Br$ = CH_3·CO·O·CH_2·C_6H_2Br(OH)·CHO. *B.* Aus 5-Brom-6-oxy-3-brommethyl-benzaldehyd mit Natriumacetat (AUWERS, HUBER, *B.* **35**, 129). Beim Kochen von Methyl-bis-[5-brom-4-oxy-3-formyl-benzyl]-amin mit Eisessig (A., SCHROETER, *A.* **344**, 259). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 102° (A., H.). Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin und Äther (A., H.).

5-Brom-6-acetoxy-3-acetoxymethyl-benzaldehyd, 5-Brom-4-acetoxy-3-formyl-benzylacetat $C_{12}H_{11}O_5Br$ = CH_3·CO·O·CH_2·C_6H_2Br(O·CO·CH_3)·CHO. *B.* Aus 5-Brom-6-oxy-3-acetoxymethyl-benzaldehyd durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., SCH., *A.* **344**, 260). Aus Methyl-bis-[5-brom-4-oxy-3-formyl-benzyl]-amin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (A., SCH.). — Nadeln. F: 74—75°. Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin und Petroläther.

15. ***1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(3.6)-ol-(4)-dion-(2.5), 3-Oxy-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4), eso-Oxy-m-xylochinon*** $C_8H_8O_3$ = $CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(CH_3)}{CH\text{——}CO}}{>}C\cdot OH$. *B.* Bei der Destillation einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von salzsaurem eso-Diamino-mesitylen mit Braunstein, Eisenchlorid, CrO_3 usw. (Fittig, Siepermann, *A.* **180**, 27). — *Darst.* Man destilliert ein Gemenge von 5 g salzsaurem Diaminomesitylen, 250 g Wasser, 12 g konz. Schwefelsäure und 1 g $K_2Cr_2O_7$, solange noch gelbes Destillat übergeht. Dann wird eine Lösung von 1 g $K_2Cr_2O_7$ und Wasser bis zum ursprünglichen Volumen zugegeben, wieder destilliert usw. Aus sämtlichen Destillaten gewinnt man das Oxy-m-xylochinon durch Ausschütteln mit Äther (F., S.). — Orangerote Nadeln. Riecht wie Chinon. F: 103°. Sehr flüchtig mit Wasserdämpfen. Sublimiert in tiefgoldgelben Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, äußerst leicht in Alkohol und Äther. — Gibt bei der Reduktion mit SO_2 in der Kälte eine chinhydronartige Verbindung (braune Nadeln; F: 142—143°), bei Wasserbadtemperatur 2.4.5-Trioxy-1.3-dimethyl-benzol. Beim Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100° entsteht ein bei 124° schmelzender Körper. Die wäßr. Lösung wird durch Zusatz irgend eines alkalisch reagierenden Körpers, ferner auch durch $CaCO_3$ und $BaCO_3$ rotviolett gefärbt (höchst empfindliche Reaktion). — $KC_8H_7O_3$. *B.* Man fällt eine Lösung von Oxy-m-xylochinon in Äther-Alkohol durch eine mit Äther versetzte alkoh. Kalilösung. Schwarze Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absol. Alkohol, unlöslich in Äther. — $Ba(C_8H_7O_3)_2$. Dunkelbraunroter Niederschlag, der aus Alkohol in dunkeln Nadeln krystallisiert. Äußerst leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

Äthyläther $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(CH_3)}{CH\text{——}CO}}{>}C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Äthoxy-4-amino-2.6.4'-trimethyl-diphenylamin mit Kaliumdichromat und H_2SO_4 unter Eiskühlung (Jacobson, *A.* **369**, 29). — Krystalle (aus Ligroin). F: 41—42°. — Gibt mit wäßr. SO_2 bei 100° in der Bombe ein in Nadeln krystallisierendes Hydrochinon.

16. ***1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(2)-dion-(3.6), 3-Oxy-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4), eso-Oxy-p-xylochinon, Oxy-phloron*** $C_8H_8O_3$ = $CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{—}CH}{C(OH)\cdot CO}}{>}C\cdot CH_3$.

3-Oxy-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **3-Nitroso-2.6-dioxy-1.4-dimethyl-benzol, Nitroso-β-orcin** $C_8H_9O_3N$, siehe nebenstehende Formeln. *B.* Man gießt die Lösung von 2 Tln. β-Orcin (Bd. VI, S. 918) in 100 Tln. H_2O in eine Mischung von 7 Tln. Nitrosylschwefelsäure und 200 Tln. Wasser und wäscht den Niederschlag zweimal mit je 100 Tln. Wasser (Stenhouse, Groves, *A.* **203**, 299). — Rote Prismen (aus Eisessig). Wenig löslich in CS_2 und Petroläther, etwas mehr in heißem Benzol, mäßig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, sehr leicht in heißem Eisessig (St., G.). Färbt gebeizte Zeuge (v. Kostanecki, *B.* **20**, 3147).

$CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{————}CH}{C(OH)\cdot C(:N\cdot OH)}}{>}C\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6(OH)(OH)(NO)\cdot CH_3$ (Ring mit OH oben; HO, NO unten)

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_3$.

1. ***2.4-Dioxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, Äthyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-propan, 4-Propionyl-resorcin, 2.4-Dioxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Propionsäure mit 1 Tl. Resorcin und 2 Tln. $ZnCl_2$ (Goldzweig, Kaiser, *J. pr.* [2] **43**, 90). — Farblos (Hantzsch, *B.* **39**, 3094). Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. Wasser, das im Exsiccator entweicht (H.). Schmilzt wasserhaltig bei 56°, wasserfrei bei 97,5° (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, viel weniger in Wasser (G., K.). Bildet farblose Salze (H.).

2-Oxy-4-methoxy-propiophenon (ursprünglich als „Isomethylpäonol" bezeichnet) $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-propiophenon mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid und 1 Mol.-Gew. KOH in Methylalkohol (Tahara, *B.* **25**, 1298). Aus 7-Methoxy-2.3-dimethyl-chromon (O = 1) („Dehydromethyl-acetylpäonol") (Syst. No. 2511) durch Kochen mit Natronlauge (Nagai, *B.* **25**, 1288; vgl. v. Kostanecki, Lloyd, *B.* **34**, 2944). — Tafeln (aus Alkohol); Prismen (aus verd. Alkohol). F: 58° (N.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien (N.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ rotviolett gefärbt (N.).

2-Oxy-4-äthoxy-propiophenon $C_{11}H_{14}O_3 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-propiophenon durch Erwärmen mit Äthyljodid oder Äthylbromid und KOH in alkoh. Lösung, neben 2.4-Diäthoxy-propiophenon (v. Kostanecki, Lloyd, *B.* **34**, 2947).

Nadeln (aus Alkohol). F: 54° (v. K., L.). — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat 7-Äthoxy-2.3-dimethyl-chromon (v. K., L.). Läßt sich durch Behandlung mit Bromessigsäureäthylester in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylatlösung und Verseifung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge in 5-Äthoxy-2-propionyl-phenoxyessigsäure überführen (v. K., TAMBOR, *B.* **42**, 907).

2.4-Diäthoxy-propiophenon $C_{13}H_{18}O_3 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-propiophenon durch Erwärmen mit Äthyljodid oder Äthylbromid und KOH in alkoh. Lösung, neben 2-Oxy-4-äthoxy-propiophenon (v. K., L., *B.* **34**, 2947). Aus Resorcindiäthyläther mit Propionylchlorid in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1207). — Blättchen (aus Alkohol). Krystalle (aus Äther). F: 76° (G., E., M.), 72° (v. K., L.).

5-Äthoxy-2-propionyl-phenoxyessigsäure $C_{13}H_{16}O_5 = (C_2H_5\cdot O)(HO_2C\cdot CH_2\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-4-äthoxy-propiophenon durch Erwärmen mit Bromessigsäureäthylester und alkoh. Natriumäthylatlösung und Erwärmen des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **42**, 907). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125—126°. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 6-Äthoxy-3-äthyl-cumaron, s. nebenstehende Formel.

$C_2H_5\cdot O\cdot$ [Benzolring] $C(C_2H_5)$ / CH / O

2.4-Diäthoxy-propiophenon-oxim $C_{13}H_{19}O_3N = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (GATTERMANN, EHRHARDT, MAISCH, *B.* **23**, 1207).

2. ***2.5-Dioxy-1[1]-oxo-1-propyl-benzol, Äthyl-[2.5-dioxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.5-dioxy-phenyl]-propan, 2-Propionyl-hydrochinon, 2.5-Dioxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Propionsäure mit 1 Tl. Hydrochinon und 2 Tln. $ZnCl_2$ bis zum Sieden (GOLDZWEIG, KAISER, *J. pr.* [2] **43**, 93). — Nadeln (aus Wasser). F: 92°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser.

3. ***3.4-Dioxy-1[1]-oxo-1-propyl-benzol, Äthyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, 4-Propionyl-brenzcatechin, 3.4-Dioxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

3.4-Dimethoxy-propiophenon $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von $1^1.1^2$-Dibrom-3.4-dimethoxy-1-propyl-benzol (Isoeugenolmethyläther-dibromid) mit alkoh. Natriumäthylatlösung und Verseifen des (nicht rein erhaltenen) 3.4-Dimethoxy-1^1-äthoxy-1-propenyl-benzols mit kalter verd. Salzsäure (HELL, PORTMANN, *B.* **28**, 2092; vgl. WALLACH, POND, *B.* **28**, 2722; H., POR., *B.* **29**, 680). — Krystalle (aus Alkohol). F: 58—59°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther (H., POR., *B.* **28**, 2092).

3-Methoxy-4-äthoxy-propiophenon $C_{12}H_{16}O_3 = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt Isoeugenoläthyläther-dibromid mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung und destilliert das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf (WALLACH, POND, *B.* **28**, 2720; HELL, PORTMANN, *B.* **29**, 680; vgl. HESSE, D. R. P. 88224; *Frdl.* **4**, 1291). Bei kurzem Stehen von 3-Methoxy-4.1^1-diäthoxy-1-propenyl-benzol (Bd. VI, S. 1131) mit verd. Säuren (HELL, PORTMANN, *B.* **28**, 2091; vgl. W., POND, *B.* **28**, 2718; H., POR., *B.* **29**, 680). — Prismen (aus Äther). F: 62° (W., POND). 56—57° (H., POR., *B.* **28**, 2091); Kp_{13}: 155° (W., POND).

3-Methoxy-4-propyloxy-propiophenon $C_{13}H_{18}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Man gibt 44 g Isoeugenolpropyläther-dibromid zu einer Lösung von 8 g Natrium in 150 g Methylalkohol und erhitzt 4 Stdn. auf dem Wasserbad; man kocht das Reaktionsprodukt 2 Stdn. mit Salzsäure (POND, MAXWELL, NORMAN, *Am. Soc.* **21**, 962). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 63—64°. Kp: 284—287° (geringe Zers.).

3-Methoxy-4-benzyloxy-propiophenon $C_{17}H_{18}O_3 = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Isoeugenolbenzyläther-dibromid (26 g) durch Kochen mit einer Lösung von Natrium (5 g) in Methylalkohol (100 ccm) und Erhitzen des mit Dampf übergetriebenen Reaktionsproduktes mit Kalilauge (POND, BEERS, *Am. Soc.* **19**, 830). — F: 93°.

3-Methoxy-4-äthoxy-propiophenon-oxim $C_{12}H_{17}O_3N = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln. F: 114° (WALLACH, POND, *B.* **28**, 2720).

3-Methoxy-4-propyloxy-propiophenon-oxim $C_{13}H_{19}O_3N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 114° (POND, MAXWELL, NORMAN, *Am. Soc.* **21**, 962).

3-Methoxy-4-benzyloxy-propiophenon-oxim $C_{17}H_{19}O_3N = (C_6H_5\cdot CH_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln. F: 118,5° (POND, BEERS, *C.* **1897** II, 1183).

3-Methoxy-4-äthoxy-propiophenon-semicarbazon $C_{13}H_{19}O_3N_3 = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_3$. Nadeln. F: 175° (WALLACH, POND, *B.* **28**, 2721).

a-**Chlor-3.4-dioxy-propiophenon** $C_9H_9O_3Cl = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen gleicher Gewichtsteile von Brenzcatechin, *a*-Chlor-propionsäure und $POCl_3$ unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade (Dzierzgowski, Ж. **25**, 159; *B.* **26** Ref., 589). — Prismen. F: 120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkalicarbonaten und in Alkalien mit gelber Farbe. Wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

a-**Brom-3.4-dioxy-propiophenon** $C_9H_9O_3Br = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Brenzcatechin und *a*-Brom-propionsäure unter Zusatz von $POCl_3$ und etwas $ZnCl_2$ erst auf dem Wasserbade, dann auf dem Sandbade (Dz., Ж. **25**, 160; *B.* **26** Ref., 589). — Nadeln. F: 141°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und heißem Wasser. Wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt.

a-**Brom-3-methoxy-4-äthoxy-propiophenon** $C_{12}H_{15}O_3Br = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-4-äthoxy-propiophenon und Brom (Hell, Bauer, *B.* **37**, 872). Aus 3-Methoxy-4.1[1]-diäthoxy-1-propenyl-benzol mit Brom (H., B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 79°. — Kondensiert sich mit Anilin zu 3-Methyl-2-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-indol (Syst. No. 3140); analog reagiert p-Toluidin.

4. ***4.1²-Dioxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, [a-Oxy-äthyl]-[4-oxy-phenyl]-keton, β-Oxy-a-oxo-a-[4-oxy-phenyl]-propan, 4.a-Dioxy-propiophenon, Methyl-[4-oxy-benzoyl]-carbinol*** $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

[*a*-Methoxy-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton, 4.*a*-Dimethoxy-propiophenon $C_{11}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Das Oxim (s. u.) entsteht aus Anethol-nitrosochlorid (Bd. VI, S. 569) durch Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylat-lösung; man verseift es mit 80° warmer verd. Schwefelsäure (Wallach, Müller, *A.* **332**, 328). — Flüssig. Kp_{vac}: 160°. — Bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Chromsäure entstehen Anisaldehyd, Anissäure und Essigsäure.

[*a*-Methoxy-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-ketoxim, 4.*a*-Dimethoxy-propiophenon-oxim $C_{11}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* s. in dem vorhergehenden Artikel. — F: 48°. Kp_{vac}: 194° (W., M., *A.* **332**, 327). — $NaC_{11}H_{14}O_3N$. Nadeln. — Hydrochlorid. F: 125°.

[*a*-Methoxy-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton-semicarbazon, 4.*a*-Dimethoxy-propiophenon-semicarbazon $C_{12}H_{17}O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 192° (W., M., *A.* **332**, 329).

[*a*-Acetoxy-äthyl]-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-keton, 3-Brom-4-methoxy-*a*-acetoxy-propiophenon $C_{12}H_{13}O_4Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.*a*-Dibrom-4-methoxy-propiophenon mit einer alkoh. Lösung von Kaliumacetat (Hell, *J. pr.* [2] **51**, 429; Hoering, *B.* **37**, 1547). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 87° (Hoe.), 82,5—83° (He.). Leicht löslich in Äther, Petroläther, Eisessig, heißem Alkohol (He.) und Chloroform, unlöslich in Wasser (Hoe.).

5. ***3.4-Dioxy-1²-oxo-1-propyl-benzol, Methyl-[3.4-dioxy-benzyl]-keton, β-Oxo-a-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, 3.4-Dioxy-phenylaceton*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Methyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-keton, 3.4-Dimethoxy-phenylaceton $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Anlagerung von IOH an 3.4-Dimethoxy-1-iso-propenyl-benzol und Einw. von $AgNO_3$ oder HgO auf das gebildete Jodhydrin (Béhal, Tiffeneau, *C. r.* **141**, 597). Aus der bei 120—121° schmelzenden Form des *a*-[3.4-Dimethoxy-phenyl]-propylenglykols (Bd. VI, S. 1160) durch 4-stdg. Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 150—160° (Balbiano, Paolini, *G.* **36** I, 299; Ba., Privatmitt.). Durch Destillation von Methyl-[3.4-di-methoxy-phenyl]-äthylenoxyd unter normalem Druck (Fourneau, Tiffeneau, *C. r.* **141**, 663). Man reduziert 1²-Nitro-3.4-dimethoxy-1-propenyl-benzol mit Zink + Essigsäure und behandelt das Reduktionsprodukt mit verd. Schwefelsäure (Wallach, Beschke, *A.* **332**, 336). — Flüssig. Kp_{17}: 164—167° (Béhal, T., *Bl.* [4] **3**, 735); Kp_{11}: 195—200° (W., Beschke); Kp_6: 146—147° (Ba., P.). D^0: 1,153 (Béhal, T., *Bl.* [4] **3**, 735). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther (Ba., P.); nach Ba., P. unlöslich in Wasser, nach W., Beschke reichlich in Wasser löslich. — Gibt bei der Oxydation mit Ag_2O und Natronlauge geringe Mengen Veratrumsäure (Ba., P.). Gibt die Angeli-Riminische Reaktion (Ba., P.).

Methyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-ketoxim $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot OH$. Blättchen. F: 62,5—63° (korr.); Kp_3: gegen 180°; unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Alkohol (Balbiano, Paolini, *G.* **36** I, 299; Ba., Privatmitteil.).

Methyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-keton-semicarbazon $C_{12}H_{17}O_3N_3 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nädelchen. F: 176—177° (Ba., Paolini, *G.* **36** I, 299;

BA., Privatmitteil.), 176° (WALLACH, BESCHKE, *A.* **332**, 336), 175° (BÉHAL, TIFFENEAU, *Bl.* [4] **3**, 735).

Nitromethyl-[3.4-dimethoxy-benzyl]-keton, α'-Nitro-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-aceton $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot NO_2$. *B.* Man kocht das Pseudonitrosit des Eugenolmethyläthers (Bd. VI, S. 964) mit absol. Alkohol und behandelt die entstehende sirupöse Verbindung mit Schwefelsäure (RIMINI, *G.* **34** II, 288). — Blättchen (aus Alkohol). F: 103°. — Wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu α'-Amino-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-aceton reduziert. Liefert mit Hydroxylamin in alkal. Lösung 3.4-Dimethoxy-phenylacethydroxamsäure $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot OH$.

6. ***3.4-Dioxy-1³-oxo-1-propyl-benzol, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, β-[3.4-Dioxy-phenyl]-propionaldehyd, 3.4-Dioxy-hydrozimtaldehyd*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$.

3.4-Dimethoxy-hydrozimtaldehyd $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$ [1]). *B.* Durch Destillieren von [3.4-Dimethoxy-benzyl]-äthylenoxyd unter normalem Druck oder durch Einw. von Natriumdisulfit auf dasselbe (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 662).

3.4-Dimethoxy-hydrozimtaldehyd-semicarbazon $C_{12}H_{17}O_3N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 185° (FOURNEAU, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 663).

7. ***1¹.1²-Dioxy-1³-oxo-1-propyl-benzol, α.β-Dioxy-γ-oxo-α-phenyl-propan, α.β-Dioxy-hydrozimtaldehyd, β-Phenyl-glycerinaldehyd*** $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$. *B.* Durch Verseifen seines Dimethylacetals (s. u.) mit $^1/_4$%iger Salzsäure oder 1%iger Schwefelsäure bei 50° (E. FISCHER, HOFFA, *B.* **31**, 1996). — Ließ sich aus der Lösung nur in Form eines anscheinend polymerisierten Produktes abscheiden. Letzteres bildet glänzende Blättchen (aus Methyl- oder Äthylalkohol + Wasser). F: 114° bis 125°. Schwer löslich in Äther und Wasser. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt. Gibt mit fuchsinschwefliger Säure in verd. Alkohol eine blauviolette Färbung.

β-Phenyl-glycerinaldehyd-dimethylacetal $C_{11}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von Zimtaldehyddimethylacetal mit alkal. $KMnO_4$-Lösung bei 0° (E. F., H., *B.* **31**, 1995). — Blättchen oder rhombenähnliche Tafeln (aus Äther + Petroläther). Beginnt bei 76° zu sintern und schmilzt bei 79—80° (korr.). Zum Teil unzersetzt destillierbar. Löslich in weniger als der gleichen Menge heißen Wassers, viel weniger in kaltem Wasser; sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther, ziemlich schwer in Petroläther. Wird von $^1/_4$%iger Salzsäure oder 1%iger Schwefelsäure bei 50° zu β-Phenyl-glycerinaldehyd (s. o.) verseift.

β-Phenyl-glycerinaldehyd-schwefligsaures Natrium $C_9H_{11}O_6SNa = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot O\cdot SO_2Na$. Nädelchen (aus Wasser). Löslich in 7—8 Tln. heißen Wassers, sehr wenig löslich in Natriumdisulfitlösung (E. F., H., *B.* **31**, 1996).

8. ***1-Propyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(4)-dion-(3.6), 5-Oxy-2-propyl-benzochinon-(1.4)*** $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C{<}{CO\cdot CH \atop CH\cdot CO}{>}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

5-Methoxy-2-propyl-benzochinon-(1.4) $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C{<}{CO\cdot CH \atop CH\cdot CO}{>}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. THOMS, *B.* **36**, 862. — *B.* Durch Eingießen einer eisessigsauren Lösung von 2.4.5-Trimethoxy-1-propyl-benzol (Dihydroasaron; Bd. VI, S. 1119), erhalten durch Reduktion von Asaron mit Natrium und absol. Alkohol, in auf —18° gekühlte Salpetersäure (D: 1,52) (CIAMICIAN, SILBER, *R. A. L.* [4] **6** II, 94; *B.* **23**, 2294). Durch Oxydation von Dihydroasaron mittels Chromylchlorid in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BECKSTROEM, *Ar.* **242**, 99). Aus 3.4-Dimethoxy-6-amino-1-propyl-benzol durch Behandlung mit $NaNO_2$ in schwefelsaurer Lösung (T.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 111° (C., S.), 110,5° (B.). Schwer löslich in siedendem Wasser (C., S.).

9. ***1-Propyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(5)-dion-(3.6), 6-Oxy-2-propyl-benzochinon-(1.4)*** $C_9H_{10}O_3 = HC{<}{CO{-}{-}CH \atop C(OH)\cdot CO}{>}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

---

[1]) Als 3.4-Dimethoxy-hydrozimtaldehyd wurde früher von BALBIANO (*G.* **36** I, 299, 301) eine Verbindung beschrieben, die in Analogie zu seiner späteren Auffassung des ähnlich gewonnenen p-Methoxy-hydrozimtaldehyds als Methyl-anisyl-keton (vgl. *R. A. L.* [5] **20** II, 249; **22** II, 94) und auf Grund einer Privatmitteilung BALBIANOs in diesem Handbuch als 3.4-Dimethoxy-phenylaceton (s. S. 281) eingeordnet ist.

6-Methoxy-2-propyl-benzochinon-(1.4) $C_{10}H_{12}O_3$ = $HC{<}^{CO——CH}_{C(O\cdot CH_3)\cdot CO}{>}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von 2.3.5-Trimethoxy-1-propyl-benzol mit $1^1/_2$ % Salpetersäure enthaltendem Eisessig bei 0° neben 4-Nitro-2.3.5-trimethoxy-1-propylbenzol (THOMS, *B.* **36**, 1719). Durch Einw. einer Eisessiglösung des 2.3-Dimethoxy-5-äthoxy-1-propyl-benzols auf rauchende Salpetersäure bei —18° (T., *Ar.* **242**, 346). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 78—79°.

10. ***3.4-Dioxy-1²-oxo-1-isopropyl-benzol, α-Oxo-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, α-[3.4-Dioxy-phenyl]-propionaldehyd, 3.4-Dioxy-hydratropaaldehyd*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$.

3.4-Dimethoxy-hydratropaaldehyd $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-1-propenyl-benzol (Isoeugenolmethyläther) und Jod bei Gegenwart von gelbem Quecksilberoxyd (BOUGAULT, *A. ch.* [7] **25**, 559). Aus 3.4-Dimethoxy-1-isopropenyl-benzol durch Behandlung mit Jod und gelbem Quecksilberoxyd, Einw. von pulverisiertem KOH auf die äther. Lösung des gebildeten Jodhydrins und Destillation des Reaktionsproduktes unter normalem Druck (BÉHAL, TIFFENEAU, *C. r.* **141**, 597; *Bl.* [4] **3**, 734). — F: 44° (BOU.). Nicht merklich flüchtig mit Wasserdampf (BOU.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser (BOU.). — Wird durch Ag_2O in alkal. Lösung zu 3.4-Dimethoxy-hydratropasäure, durch Chromsäuremischung zu Acetoveratron oxydiert (BOU.). — Das Oxim schmilzt bei 77° (BOU.), das Semicarbazon bei 156° (BÉ., T., *Bl.* [4] **3**, 735).

11. ***1-Methoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(4)-dion-(3.6), 5-Oxy-2-isopropyl-benzochinon-(1.4)*** $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot C{<}^{CO\cdot CH}_{CH\cdot CO}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$.

3.6-Dichlor-5-oxy-2-isopropyl-benzochinon-(1.4) $C_9H_8O_3Cl_2$ = $HO\cdot C{<}^{CO\cdot CCl}_{CCl\cdot CO}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.6-Dichlor-5-p-toluidino-2-isopropyl-benzochinon-(1.4) durch 3—4-stdg. Kochen mit alkoh. Salzsäure (1 Tl. rauchende Salzsäure + 2 Tle. absol. Alkohol) (BOETERS, *B.* **35**, 1505). — Goldbronzefarbige Nadeln; aus Ligroin umkrystallisierbar. F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, sowie in Ätzalkalien, Soda und Natriumdicarbonat mit dunkelvioletter Farbe. — $AgC_9H_7O_3Cl_2$. Violette Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, etwas in Wasser, unlöslich in Äther.

Methyläther $C_{10}H_{10}O_3Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C{<}^{CO\cdot CCl}_{CCl\cdot CO}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch 2-stdg. Erwärmen des Silbersalzes des 3.6-Dichlor-5-oxy-2-isopropyl-benzochinons-(1.4) mit Methyljodid (B., *B.* **35**, 1506). — Goldgelbe Blättchen (aus Methylalkohol + Wasser). F: 83—84°.

3.6-Dibrom-5-oxy-2-isopropyl-benzochinon-(1.4) $C_9H_8O_3Br_2$ = $HO\cdot C{<}^{CO\cdot CBr}_{CBr\cdot CO}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 3.6-Dibrom-5-anilino- oder p-toluidino-2-isopropyl-benzochinon-(1.4) durch Kochen mit 20%iger alkoh. Schwefelsäure (HOFFMANN, *B.* **34**, 1560). Auf gleiche Weise aus 3.6-Dibrom-5-m-toluidino- oder p-anisidino-2-isopropyl-benzochinon-(1.4) (BOETERS, *B.* **35**, 1504). — Rotbraune Nadeln. F: 143° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther (H.). Lösung in verd. wäßr. Alkalien und Ammoniak violettrot (H.). — $AgC_9H_7O_3Br_2$. Rote Nadeln (H.).

Methyläther $C_{10}H_{10}O_3Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C{<}^{CO\cdot CBr}_{CBr\cdot CO}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des 3.6-Dibrom-5-oxy-2-isopropyl-benzochinons-(1.4) durch mehrstündiges Erwärmen mit Methyljodid in Äther (HOFFMANN, *B.* **34**, 1561). — Gelbe Blättchen (aus Methylalkohol). F: 62—63°.

Äthyläther $C_{11}H_{12}O_3Br_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C{<}^{CO\cdot CBr}_{CBr\cdot CO}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog der des Methyläthers (s. o.) (H., *B.* **34**, 1561). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 59—60°.

12. ***3.5-Dioxy-2¹-oxo-1-methyl-2-äthyl-benzol, Methyl-[4.6-dioxy-2-methyl-phenyl]-keton, 4.6-Dioxy-2-methyl-acetophenon, Isoorcacetophenon*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[6-oxy-4-methoxy-2-methyl-phenyl]-keton, 6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-acetophenon $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 4.6-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon und 2.6-Dimethoxy-4-methyl-acetophenon, wenn man eine

Lösung von 10 g Orcindimethyläther in wenig Schwefelkohlenstoff mit 5 g Acetylchlorid und 60 Tropfen Eisessig versetzt, 20 g $AlCl_3$ vorsichtig einträgt und nach 24 Stdn. mit Eisstücken zersetzt (TAMBOR, *B.* **41**, 794). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 79°.

Methyl-[4.6-dimethoxy-2-methyl-phenyl]-keton, 4.6-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. Entsteht auch aus 6-Oxy-4-methoxy-2-methyl-acetophenon (S. 283) mit Dimethylsulfat und Alkalilauge (T., *B.* **41**, 794). — Nadeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 48°. — Kondensiert sich mit Benzoesäuremethylester bei Gegenwart von Natrium zu Benzoyl-[4.6-dimethoxy-2-methyl-benzoyl]-methan, mit m-Methoxy-benzoesäure-methylester und Veratrumsäure-methylester zu analogen Verbindungen.

13. ***3.5-Dioxy-4¹-oxo-1-methyl-4-äthyl-benzol, Methyl-[2.6-dioxy-4-methyl-phenyl]-keton, 2.6-Dioxy-4-methyl-acetophenon, Orcacetophenon*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. LUDWINOWSKY, TAMBOR, *B.* **39**, 4038. — *B.* Bei allmählichem Zusatz von 18 g $POCl_3$ zu einer heißen Lösung von 9 Tln. wasserfreiem Orcin in 13,5 Tln. Eisessig. Man hält das Produkt $^1/_4$ Stde. lang auf 100—110° und gießt es dann in Wasser. Das gefällte Öl wird in verdünnter, kochender Natronlauge gelöst, die Lösung mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag aus Benzol umkrystallisiert (RASINSKI, *J. pr.* [2] **26**, 59). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146° (R.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, weniger in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Benzol (R.). Leicht löslich in NH_3 und Natronlauge (R.). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid tiefschwarz gefärbt (R.).

Methyl-[2.6-dimethoxy-4-methyl-phenyl]-keton, 2.6-Dimethoxy-4-methyl-acetophenon $C_{11}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)CO\cdot CH_3$. *B.* Man übergießt 10 g Orcindimethyläther mit etwas Schwefelkohlenstoff und versetzt mit 5 g Acetylchlorid und 9 g $AlCl_3$; nach 24 Stdn. vermengt man mit Eis (LUDWINOWSKY, TAMBOR, *B.* **39**, 4040; T., *B.* **41**, 793). Durch Behandeln von Orcacetophenon (1 Mol.-Gew.) in alkoh. Lösung mit Dimethylsulfat (3 Mol.-Gew.) und Ätzkali (3 Mol.-Gew.) (L., T.). — Prismen (aus verd. Alkohol). Rhombisch (FOCK, *B.* **41**, 787). F: 89° (L., T.). Löslich in Äther (L., T.). — Gibt, mit Benzoesäureäthylester bei Gegenwart von Natrium kondensiert, Benzoyl-[2.6-dimethoxy-4-methyl-benzoyl]-methan (L., T.). Kondensiert sich unter gleichen Bedingungen mit *o*-, *m*- und p-Methoxy-benzoesäuremethylester sowie Veratrumsäuremethylester zu analogen β-Diketonen (T., *B.* **41**, 787).

14. ***Methyl-[2.4-dioxy-x-methyl-phenyl]-keton, 2.4-Dioxy-x-methyl-acetophenon, x-Methyl-resacetophenon*** $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$.

x-Methyl-resacetophenon-4-methyläther $C_{10}H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *Soc.* **67**, 992. — *B.* Entsteht neben Resacetophenon-4-methyläther aus Resacetophenon, Methyljodid und methylalkoholischem Kali (GREGOR, *M.* **15**, 439). — Blättchen (aus Petroläther). F: 80—81° (G.), 83—84° (P.). Unlöslich in Kalilauge (G.).

x-Brom-x-methyl-resacetophenon-4-methyläther $C_{10}H_{11}O_3Br = (CH_3\cdot O)(HO)C_6HBr(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Vermischen der Lösungen von x-Methyl-resacetophenon-4-methyläther und Brom in Schwefelkohlenstoff (PERKIN, *Soc.* **67**, 997). — Nadeln (aus Petroläther). F: 63—64°. Schwer löslich in Petroläther.

15. ***2.5¹-Dioxy-1¹-oxo-1.3.5-trimethyl-benzol, 2-Oxy-3-methyl-5-oxymethyl-benzaldehyd*** $C_9H_{10}O_3 = HO\cdot CH_2\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot CHO$. *B.* Aus 2-Oxy-3-methyl-benzaldehyd und Formaldehyd durch Kochen mit konz. Salzsäure und Auskochen des Produkts mit Wasser (STOERMER, BEHN, *B.* **34**, 2458). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83°. Leicht löslich in warmem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwerer in Petroläther.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_3$.

1. ***3.4-Dioxy-1¹-oxo-1-butyl-benzol, Propyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-butan, 4-Butyryl-brenzcatechin, 3.4-Dioxy-butyrophenon*** $C_{10}H_{12}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

α-Brom-3.4-dioxy-butyrophenon $C_{10}H_{11}O_3Br = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Brom-buttersäure, Brenzcatechin, $POCl_3$ und $ZnCl_2$ (DZIERZGOWSKI, Ж. **25**, 160; *B.* **26** Ref., 589). — Prismatische Nadeln (aus Wasser). F: 135°.

2. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(2)-dion-(3.6), 3-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3-Oxy-thymochinon*** (Bezifferung

des Thymochinons s. Bd. VII, S. 662) $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C\langle\begin{smallmatrix}CO—CH\\C(OH)\cdot CO\end{smallmatrix}\rangle C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Schwefelsäure (150 ccm Säure + 100 ccm Wasser) auf die Nitrosite des *α*-Phellandrens (Bd. V, S. 130, 131), neben anderen Verbindungen (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 28). Beim Auflösen von 3-Brom-thymochinon in Kalilauge (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **3**, 57). Beim Behandeln von 3-Methylamino-thymochinon (Syst. No. 1874) in alkoh. Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure (ZINCKE, *B.* **14**, 97). Aus 3-Dimethylamino-thymochinon durch Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure (H. SCHULZ, *B.* **16**, 900). Bei der Destillation von salzsaurem 2.4-Diamino-thymol, erhalten durch Reduktion von 2.4-Dinitro-thymol (Bd. VI, S. 543) mit Eisenchloridlösung (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **15**, 399; vgl. C., *J. pr.* [2] **3**, 50, 58). — Hellrote Krystalle (aus Alkohol) (W., B.); gelbe bis bräunlichgelbe Nadeln (aus heißem Wasser oder verd. Alkohol) (H., SCH.). F: 170° (W. B.), F: 166—167° (H. SCH.; vgl. LADENBURG, *B.* **10**, 49; LIEBERMANN, *B.* **10**, 79, 613; LA., ENGELBRECHT, *B.* **10**, 1220). Löslich in Äther, Chloroform, Benzol (H. SCH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure und Alkalien sowie Ammoniak mit dunkelviolettroter Farbe (C., *J. pr.* [2] **15**, 406). SO_2 (H. SCH.), sowie Zinn und Salzsäure (C., *J. pr.* [2] **3**, 61) geben ein farbloses Reduktionsprodukt, das von Eisenchlorid wieder zu 3-Oxy-thymochinon oxydiert wird. Gibt in alkal. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin 3-Oxy-6-amino-thymochinon (Syst. No. 1878) (KOWALSKI, *B.* **25**, 1661). Wird von Acetylchlorid nicht angegriffen (C., *J. pr.* [2] **3**, 60). Mit Anilin entsteht beim Kochen in alkoholischer oder essigsaurer Lösung 3-Oxy-6-anilino-thymochinon (H. SCH.).

3-Oxy-thymochinon-monosemicarbazon $C_{11}H_{15}O_3N_3 = (CH_3)(C_3H_7)C_6H(OH)(:O):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 214—217° (WALLACH, BESCHKE, *A.* **336**, 29).

6-Chlor-3-oxy-thymochinon $C_{10}H_{11}O_3Cl = CH_3\cdot C\langle\begin{smallmatrix}CO—CCl\\C(OH)\cdot CO\end{smallmatrix}\rangle C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Entsteht, neben 3-Oxy-thymochinon, bei der Destillation des Reduktionsproduktes von 3-Chlor-2.6-dinitro-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Bd. V, S. 425) mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* **10**, 1221). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). F: 122°. Sublimiert leicht. Ungemein löslich in Alkohol und Toluol. Löst sich mit violetter Farbe in Ätzkali oder Pottasche. Geht beim Kochen mit Kali in Dioxythymochinon über.

3. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-ol-(5)-dion-(3.6), 6-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 6-Oxy-thymochinon*** (Bezifferung des Thymochinons s. Bd. VII, S. 662) $C_{10}H_{12}O_3 = CH_3\cdot C\langle\begin{smallmatrix}CO\cdot C(OH)\\CH—CO\end{smallmatrix}\rangle C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 4.6-Dinitro-carvacrol (Bd. VI, S. 531) durch Reduktion und Destillation des Reduktionsproduktes mit Eisenchloridlösung (MAZZARA, *B.* **23**, 1392; vgl. CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **15**, 414). — Dunkelorangegelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 181—183° (M.). Löslich in Alkalicarbonaten mit violetter Farbe (M.).

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{14}O_3$.

1. ***$1^4.1^5$-Dioxy-1^1-oxo-1-n-amyl-benzol, [γ.δ-Dioxy-butyl]-phenyl-keton, δ.ε-Dioxy-α-oxo-α-phenyl-pentan, γ.δ-Dioxy-valerophenon*** $C_{11}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von *γ*-Chlormethyl-*α*-benzoyl-butyrolacton (Syst. No. 2479) mit Kalilauge (HALLER, *C. r.* **132**, 1461; *Bl.* [3] **31**, 369). — Krystalle (aus Wasser). F: 90—91°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

γ.δ-Dioxy-valerophenon-semicarbazon $C_{12}H_{17}O_3N_3 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot OH$. F: 153—154°; schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol (H., *C. r.* **132**, 1461; *Bl.* [3] **31**, 370).

2. ***2.5-Dioxy-1^1-oxo-1-isoamyl-benzol, Isobutyl-[2.5-dioxy-phenyl]-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-[2.5-dioxy-phenyl]-butan, 2-Isovaleryl-hydrochinon, 2.5-Dioxy-isovalerophenon*** $C_{11}H_{14}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln der Verbindung $C_{17}H_{18}O_5$ (s. u.) mit SO_2 (KLINGER, STANDKE, *B.* **24**, 1345). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol); Prismen (aus Benzol), die an der Luft schnell matt werden. F: 115°. Löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe. Vereinigt sich mit Chinon zu der Verbindung $C_{17}H_{18}O_5$.

Verbindung von 2-Isovaleryl-hydrochinon mit Chinon $C_{17}H_{18}O_5 = C_{11}H_{14}O_3 + C_6H_4O_2$. *B.* Beim Stehen von Chinon mit Isovaleraldehyd im Rohr im direkten Sonnenlicht (KLINGER, STANDKE, *B.* **24**, 1344). — Rote Tafeln mit metallisch-grünem Reflex (aus verd. Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol mit gelber Farbe. SO_2 erzeugt Hydrochinon und Isovalerylhydrochinon.

3. ***2.1¹-Dioxy-1³-oxo-1-[1².1²-dimetho-propyl]-benzol, α-Oxy-γ-oxo-β.β-dimethyl-α-[2-oxy-phenyl]-propan, 2.β-Dioxy-α.α-dimethyl-hydrozimtaldehyd*** $C_{11}H_{14}O_3$ = HO·C_6H_4·CH(OH)·C(CH_3)$_2$·CHO. *B.* Durch Kondensation äquimolekularer Mengen Isobutyraldehyd und Salicylaldehyd in wäßr. Lösung bei Gegenwart von K_2CO_3 oder in Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure (HERZOG, KRUH, *M.* **21**, 1095; LIEBEN, *M.* **22**, 311). — Zähe Flüssigkeit von phenolartigem Geruch. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Chloroform und Eisessig (H., K.). Zerfällt bei höherer Temperatur wieder in die Komponenten (H., K.). — Durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht eine bei 64—66° schmelzende, farblose, krystallinische Verbindung $C_{10}H_{12}O_2$ (Isopropyl-[2-oxy-phenyl]-keton?) (H., K.).

β-Oxy-2-äthoxy-α.α-dimethyl-hydrozimtaldehyd $C_{13}H_{18}O_3$ = C_2H_5·O·C_6H_4·CH(OH)·C(CH_3)$_2$·CHO. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Isobutyraldehyd und o-Äthoxy-benzaldehyd in Gegenwart von K_2CO_3 (HERZOG, KRUH, *M.* **21**, 1108; LIEBEN, *M.* **22**, 311). — Krystallinisch. Zersetzt sich bei 190—193°. Leicht löslich in Chloroform, weniger in Aceton und Äther, fast unlöslich in Alkohol und den übrigen üblichen Solvenzien.

2.β-Dioxy-α.α-dimethyl-hydrozimtaldoxim $C_{11}H_{15}O_3N$ = HO·C_6H_4·CH(OH)·C(CH_3)$_2$·CH:N·OH. *B.* Aus 2.β-Dioxy-α.α-dimethyl-hydrozimtaldehyd mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und ½ Mol.-Gew. Soda in 50%igem Alkohol (H., K., *M.* **21**, 1098). — Gelbe Flüssigkeit von phenolartigem Geruch.

4. ***3.1¹-Dioxy-1³-oxo-1-[1².1²-dimetho-propyl]-benzol, α-Oxy-γ-oxo-β.β-dimethyl-α-[3-oxy-phenyl]-propan, 3.β-Dioxy-α.α-dimethyl-hydrozimtaldehyd*** $C_{11}H_{14}O_3$ = HO·C_6H_4·CH(OH)·C(CH_3)$_2$·CHO.

β-Oxy-3-äthoxy-α.α-dimethyl-hydrozimtaldehyd $C_{13}H_{18}O_3$ = C_2H_5·O·C_6H_4·CH(OH)·C(CH_3)$_2$·CHO. *B.* Durch Kondensation von gleichmolekularen Mengen m-Äthoxy-benzaldehyd und Isobutyraldehyd bei Gegenwart von Pottaschelösung (SUBAK, *M.* **24**, 169). — Nicht destillierbare, schon bei 100° sich zersetzende Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in kaltem Wasser. — Natriumamalgam reduziert zu dem entsprechenden Glykol (Bd. VI, S. 1128).

5. ***4.1¹-Dioxy-1³-oxo-1-[1².1²-dimetho-propyl]-benzol, α-Oxy-γ-oxo-β.β-dimethyl-α-[4-oxy-phenyl]-propan, 4.β-Dioxy-α.α-dimethyl-hydrozimtaldehyd*** $C_{11}H_{14}O_3$ = HO·C_6H_4·CH(OH)·C(CH_3)$_2$·CHO.

β-Oxy-4-äthoxy-α.α-dimethyl-hydrozimtaldehyd $C_{13}H_{18}O_3$ = C_2H_5·O·C_6H_4·CH(OH)·C(CH_3)$_2$·CHO. *B.* Durch Kondensation äquimolekularer Mengen p-Äthoxy-benzaldehyd mit Isobutyraldehyd mittels konz. Pottaschelösung (HILDESHEIMER, *M.* **22**, 499). — Weiße krystallinische Flocken (aus der alkoh. Lösung durch Wasser gefällt). F: 66—67°. Kp_{20}: 252—254° (Zers.). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Ammoniakalische Silberlösung wird reduziert. Die Reduktion mit Natriumamalgam liefert das entsprechende Glykol (Bd. VI, S. 1128).

7. 1¹.1³-Dioxy-1⁵-oxo-1-n-hexyl-benzol, Methyl-[β.δ-dioxy-δ-phenyl-butyl]-keton, α.γ-Dioxy-ε-oxo-α-phenyl-hexan $C_{12}H_{16}O_3$ = C_6H_5·CH(OH)·CH_2·CH(OH)·CH_2·CO·CH_3.

α.γ-Bis-phenylsulfon-ε-oxo-α-phenyl-hexan, Methyl-[β.δ-bis-phenylsulfon-δ-phenyl-butyl]-keton $C_{24}H_{24}O_5S_2$ = C_6H_5·CH(SO_2·C_6H_5)·CH_2·CH(SO_2·C_6H_5)·CH_2·CO·CH_3. *B.* Man oxydiert das aus Cinnamylidenaceton und Phenylmercaptan in HCl-Eisessig bei 50° entstehende Produkt (POSNER, *B.* **37**, 510; vgl. dazu RUHEMANN, *Soc.* **87**, 462). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 107—109° (P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (P.).

α.γ-Bis-benzylsulfon-ε-oxo-α-phenyl-hexan, Methyl-[β.δ-bis-benzylsulfon-δ-phenyl-butyl]-keton $C_{26}H_{28}O_5S_2$ = C_6H_5·CH(SO_2·CH_2·C_6H_5)·CH_2·CH(SO_2·CH_2·C_6H_5)·CH_2·CO·CH_3. *B.* Durch Oxydation des aus Cinnamylidenaceton und Benzylmercaptan in HCl-Eisessig bei 50° entstehenden Produktes (POSNER, *B.* **37**, 509; vgl. dazu RUHEMANN, *Soc.* **87**, 462). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 265° (P.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser (P.).

8. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{36}O_3$.

1. ***2.4-Dioxy-1¹-oxo-1-cetyl-benzol, n-Pentadecyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-hexadecan, 4-Palmitoyl-resorcin, 2.4-Dioxy-palmitophenon*** $C_{22}H_{36}O_3$ = (HO)$_2C_6H_3$·CO·[CH_2]$_{14}$·CH_3.

2.4-Dimethoxy-palmitophenon $C_{24}H_{40}O_3$ = (CH_3·O)$_2C_6H_3$·CO·[CH_2]$_{14}$·CH_3. *B.* Aus 3 Tln. Resorcindimethyläther und 2 Tln. Palmitoylchlorid in Gegenwart von 2 Tln. $AlCl_3$ (KRAFFT, *B.* **21**, 2270). — Blätter (aus Alkohol). F: 63,5°. Kp_{15}: 289—290°.

2. ***2.5-Dioxy-1¹-oxo-1-cetyl-benzol, n-Pentadecyl-[2.5-dioxy-phenyl]-keton, a-Oxo-a-[2.5-dioxy-phenyl]-hexadecan, 2-Palmitoyl-hydrochinon, 2.5-Dioxy-palmitophenon*** $C_{22}H_{36}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$.

2.5-Dimethoxy-palmitophenon $C_{24}H_{40}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot [CH_2]_{14}\cdot CH_3$. *B.* Aus 8,5 g Hydrochinondimethyläther und 15 g Palmitoylchlorid in 10 g CS_2 mit 8 g $AlCl_3$ (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 67). — Krystalle (aus Alkohol). F: 44°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, sehr wenig in Ligroin. Fluoresciert in alkoh. Lösungsmitteln. Konz. Schwefelsäure gibt Orangefärbung.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_6O_3$.

1. ***4-Oxy-1¹.1²-dioxo-1-äthyl-benzol, 4-Oxy-phenylglyoxal, 4-Oxy-benzoylformaldehyd*** $C_8H_6O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHO$.

4-Äthoxy-phenylglyoxal $C_{10}H_{10}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CHO$. Monohydrat $C_{10}H_{12}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$ (s. u.) mit Wasser (SÖDERBAUM, *Öf. Sv.* **1893**, 208; *B.* **26** Ref., 1015). — Nadeln. Schmilzt, langsam erhitzt, bei 98°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in warmem Benzol und Chloroform, sehr wenig in heißem Gasolin. — Die Lösung in Wasser reduziert ammoniakalische Silberlösung.

Verbindung $C_{12}H_{15}O_5N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Acetylchlorid auf 4-Äthoxy-benzoylformaldoxim und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (S., *Öf. Sv.* **1893**, 210; *B.* **26** Ref., 1015). — Nadeln (aus Aceton). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 136°. Schwer löslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Beim Kochen mit Wasser entsteht das Hydrat des 4-Äthoxy-phenylglyoxals (s. o.).

4-Äthoxy-1¹-oxo-1²-oximino-1-äthyl-benzol, 4-Äthoxy-benzoylformaldoxim, 4-Äthoxy-ω-isonitroso-acetophenon $C_{10}H_{11}O_3N = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus p-Acetyl-phenetol, Natriumäthylat und Isoamylnitrit (S., *Öf. Sv.* **1893**, 209). — Prismen (aus Benzol). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin.

4-Äthoxy-1¹.1²-dioximino-1-äthyl-benzol, 4-Äthoxy-phenylglyoxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Äthoxy-benzoylformaldoxim und salzsaurem Hydroxylamin (S., *Öf. Sv.* **1893**, 210). — Nadeln. F: 170—171°. Schwer löslich in Benzol, sehr leicht in absol. Alkohol.

2. ***4-Oxy-1¹.2¹-dioxo-1.2-dimethyl-benzol, 4-Oxy-phthaldialdehyd, 4-Oxy-phthalaldehyd*** $C_8H_6O_3 = HO\cdot C_6H_3(CHO)_2$.

3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalaldehyd $C_8H_3O_3Br_3 = HO\cdot C_6Br_3(CHO)_2$. *B.* Neben einer isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 245—247° (s. bei 3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-dibrommethyl-benzaldehyd, S. 96) durch 4-stdg. Kochen von 3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-dibrommethyl-benzaldehyd mit Kalk und Wasser (AUWERS, BURROWS, *B.* **32**, 3043). Durch Kochen des 3.5.6-Tribrom-4-oxy-2-dibrommethyl-benzaldehyds mit Natriumacetat und Verseifung der erhaltenen Diacetylverbindung $HO\cdot C_6Br_3(CHO)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$ mit alkoh. Kalilauge (A., B.). — Prismen und Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 202°. Schwer löslich in Ligroin, ziemlich schwer in Benzol und Toluol, sehr leicht in den meisten anderen Mitteln.

3.5.6-Tribrom-4-acetoxy-phthalaldehyd $C_{10}H_5O_4Br_3 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6Br_3(CHO)_2$. *B.* Durch Kochen von 3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalaldehyd mit Essigsäureanhydrid (A., B., *B.* **32**, 3045). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt bei 205—209°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Ligroin.

3. ***2-Oxy-1¹.3¹-dioxo-1.3-dimethyl-benzol, 2-Oxy-isophthaldialdehyd, 2-Oxy-isophthalaldehyd*** $C_8H_6O_3 = HO\cdot C_6H_3(CHO)_2$. *B.* Entsteht neben 4-Oxy-isophthalaldehyd beim Kochen von Salicylaldehyd mit Chloroform und Natronlauge; man trennt die Isomeren mit Ligroin, in dem 2-Oxy-isophthalaldehyd leicht, 4-Oxy-isophthalaldehyd sehr wenig löslich ist (VOSWINCKEL, *B.* **15**, 2023). — Nadeln (aus Wasser). F: 88°. — Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rotviolett gefärbt. — Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht 2-Oxy-isophthalsäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

4. ***4-Oxy-1¹.3¹-dioxo-1.3-dimethyl-benzol, 4-Oxy-isophthaldialdehyd, 4-Oxy-isophthalaldehyd*** $C_8H_6O_3 = HO\cdot C_6H_3(CHO)_2$. *B.* Aus p-Oxy-benzaldehyd oder,

neben 2-Oxy-isophthalaldehyd, aus Salicylaldehyd beim Kochen mit Chloroform und Natronlauge (VOSWINCKEL, *B.* **15**, 2022). — Nadeln (aus Wasser). F: 108°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, schwieriger in Alkohol, schwer in siedendem Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. — Liefert beim Schmelzen mit Kali 4-Oxy-isophthalsäure. Verbindet sich mit $NaHSO_3$.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_8O_3$.

1. ***3.4-Dioxy-1³-oxo-1-propenyl-benzol, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 3.4-Dioxy-zimtaldehyd*** $C_9H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CHO$.

4-Oxy-3-methoxy-zimtaldehyd, Ferulaaldehyd $C_{10}H_{10}O_3 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CHO$. *B.* Bei 3-tägigem Stehen von Glykoferulaaldehyd mit Wasser und 2—5% Emulsin bei 30—40°; man zieht den gebildeten Ferulaaldehyd mit Äther aus, bindet ihn an $NaHSO_3$, wäscht die Disulfitverbindung mit Alkohol und zerlegt sie durch verd. Schwefelsäure (TIEMANN, *B.* **18**, 3484). — Schwach aromatisch riechende hellgelbe Nadeln (aus Benzol mit Ligroin). Monoklin prismatisch (?) (FOCK, *B.* **18**, 3486; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 612). F: 84°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt; beim Kochen mit Eisenchlorid tritt starker Vanillingeruch auf.

Glykosido-ferulaaldehyd, Glykoferulaaldehyd $C_{16}H_{20}O_8 = (C_6H_{11}O_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CHO$ s. bei Glykosidovanillin, Syst. No. 4776.

2. ***2-Oxy-1¹.1²-dioxo-1-propyl-benzol, Methyl-[2-oxy-phenyl]-diketon, α.β-Dioxo-α-[2-oxy-phenyl]-propan, Methyl-[2-oxy-phenyl]-glyoxal*** $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

β-Oxo-α-oximino-α-[2-methoxy-phenyl]-propan, α-Isonitroso-α-[2-methoxy-phenyl]-aceton, [2-Methoxy-phenyl]-acetyl-ketoxim $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Isonitrosoaceton und diazotiertem o-Anisidin in alkal. Lösung (BORSCHE, *B.* **40**, 742). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 131—132°.

3. ***4-Oxy-1¹.1²-dioxo-1-propyl-benzol, Methyl-[4-oxy-phenyl]-diketon, α.β-Dioxo-α-[4-oxy-phenyl]-propan, Methyl-[4-oxy-phenyl]-glyoxal*** $C_9H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO. CH_3$.

α.β-Dioxo-α-[4-methoxy-phenyl]-propan, Methyl-[4-methoxy-phenyl]-diketon, Acetylanisoyl $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben Anissäure (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **42**, 4286) und Brenztraubensäure-p-anisidid durch Erhitzen von α-Isonitroso-α-[4-methoxy-phenyl]-aceton (s. u.) mit ca. 10%iger Schwefelsäure (B., *B.* **40**, 742). Aus dem hochschmelzenden Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxim (S. 289) durch Kochen mit 20%iger Schwefelsäure (RIMINI, *G.* **35** I, 414). Aus Methyl-[α-oximino-anisyl]-ketazin (S. 289) durch Kochen mit 10%iger Schwefelsäure (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **38** II, 126). — Citronengelbe dünne Nadeln (aus warmem Wasser oder aus 25 Tln. warmem Petroläther). F: 44—45° (P., G.), 45° (R.), 48° (B.). Flüchtig mit Wasserdampf (R.) als durchdringend riechendes Öl (B.). Ziemlich löslich in warmem Wasser (B.), leicht in Alkohol (R.) und den meisten übrigen Mitteln (B.). — Gibt mit Benzaldehyd und Anilin in Alkohol auf dem Wasserbad das Dianil des γ.δ-Dioxo-α-phenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-α-butylens; analog verläuft die Reaktion mit Benzaldehyd und p-Anisidin (B., T.).

β-Oxo-α-oximino-α-[4-methoxy-phenyl]-propan, α-Isonitroso-α-[4-methoxy-phenyl]-aceton, [4-Methoxy-phenyl]-acetyl-ketoxim $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Isonitrosoaceton und diazotiertem p-Anisidin in alkal. Lösung (BORSCHE, *B.* **40**, 742). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 152—153° (B.). — Liefert mit salzsaurem Hydroxylamin das hochschmelzende Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxim (S. 289) (B.). Beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure entstehen Acetylanisoyl, Brenztraubensäure-p-anisidid (B.) und Anissäure (B., TITSINGH, *B.* **42**, 4286).

α-Oxo-β-oximino-α-[4-methoxy-phenyl]-propan (?), 4-Methoxy-α-isonitroso-propiophenon (?), Methyl-anisoyl-ketoxim (?) $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ (?). *B.* Durch ½-stdg. Kochen des hochschmelzenden Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxims mit 25%iger Schwefelsäure (WIELAND, *B.* **36**, 3022). — Zugespitzte Tafeln (aus Benzol). F: 128°. Mit gelber Farbe löslich in Alkalien, durch Säuren wieder fällbar.

α.β-Dioximino-α-[4-methoxy-phenyl]-propan, Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxim, Acetylanisoyl-dioxim, „Diisonitrosoanethol" $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Existiert in zwei 2 stereoisomeren Formen. Über deren Konfiguration vgl. TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 1682; WERNER, Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 263; ferner die Anmerkung in Bd. VII, S. 760.

a) ***Niedrigschmelzendes Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxim, „α-Diisonitrosoanethol", amphi-Form (?)*** $C_{10}H_{12}O_3N_2$ =
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (HO·N HO·N) (?). *B.* Man suspendiert Zinkstaub in einer alkoh. Lösung von Methyl-[4-methoxy-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4637) und versetzt allmählich unter Schütteln mit 2 Mol.-Gewichten Eisessig (BOERIS, *G.* **23** II, 177). — Prismen (aus Essigester mit Petroläther). Monoklin prismatisch (B., *Z. Kr.* **31**, 412; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 597). F: 125° (B., *G.* **23** II, 178). — Wandelt sich bei längerem Erhitzen auf 125° in die hochschmelzende Form um (B., *G.* **23** II, 182). Wird durch Kaliumferricyanid in alkal. Lösung zu Methyl-[4-methoxy-phenyl]-furoxan oxydiert (B., *G.* **23** II, 181). Bildet mit Nickel-, Ferrosalzen usw. keine komplexen Metallverbindungen (TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 1682).

Diacetat $C_{14}H_{16}O_5N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus niedrigschmelzendem Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxim und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (BOERIS, *G.* **23** II, 178). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (B., *Z. Kr.* **31**, 412; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 598). F: 89°; ziemlich löslich in Alkohol (B., *G.* **23** II, 178). — Bei mehrstündigem Stehen mit Kalilauge oder beim Kochen mit Alkohol entsteht 3-Methyl-4-[4-methoxy-phenyl]-furazan $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C$——$C\cdot CH_3$ (N·O·N) (Syst. No. 4511) (B., *G.* **23** II, 179).

b) ***Hochschmelzendes Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxim, „β-Diisonitrosoanethol", syn-Form (?)*** $C_{10}H_{12}O_3N_2$ =
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (N·OH HO·N) (?). *B.* Durch längeres Erhitzen der niedrigschmelzenden Form auf 125° (BOERIS, *G.* **23** II, 182). Entsteht neben Methyl-[4-methoxy-phenyl]-furoxan, wenn man konz. Natriumnitritlösung bei 50—60° in eine Eisessiglösung von Anethol einträgt (WIELAND, *B.* **36**, 3021; *A.* **329**, 267). Aus [4-Methoxy-phenyl]-acetyl-ketoxim (S. 288) mit salzsaurem Hydroxylamin (BORSCHE, *B.* **40**, 742). — Tafeln (aus Aceton); Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BOE., *Z. Kr.* **31**, 413; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 599). F: 206° (geringe Zers.) (W., *A.* **329**, 268), 207° (TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 1682), 215° (BOR., *B.* **40**, 742). Sehr wenig löslich in Alkohol (BOE., *G.* **23** II, 182). — Liefert mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung Methyl-[4-methoxy-phenyl]-furoxan (BOE., *G.* **23** II, 185). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure wird Hydroxylamin abgespalten unter Bildung von Methyl-anisoyl-ketoxim (?) (W., *B.* **36**, 3022) bezw. Acetylanisoyl (RIMINI, *G.* **35** I, 413; vgl. W.). Mit Nickel-, Ferrosalzen usw. werden komplexe Metallverbindungen gebildet (TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 1682). — $Ni(C_{10}H_{11}O_3N_2)_2$. Dunkelrot. Liefert beim Erhitzen mit KCN in wäßr.-alkoh. Lösung das hochschmelzende Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxim zurück (T., *B.* **41**, 1682).

Diacetat $C_{14}H_{16}O_5N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem hochschmelzenden Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxim und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (BOERIS, *G.* **23** II, 183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. — Liefert mit Alkalilauge oder beim Kochen mit Alkohol das hochschmelzende Methyl-[4-methoxy-phenyl]-glyoxim zurück.

Methyl-[α-oximino-anisyl]-ketazin, Bis-[methyl-(α-isonitroso-anisyl)]-azimethylen $C_{20}H_{22}O_4N_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(CH_3):N\cdot N:C(CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von diazotiertem p-Anisidin auf das Azin des Isonitrosoacetons (Bd. I, S. 765) in alkal. Lösung (PONZIO, GIOVETTI, *G.* **38** II, 126). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 193—194° (Zers.). Mäßig löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in anderen organischen Mitteln. — Liefert bei der Destillation mit 10%iger Schwefelsäure Hydrazinsulfat und Acetylanisoyl.

Disemicarbazon des Methyl-[4-methoxy-phenyl]-diketons, Acetylanisoyldisemicarbazon $C_{12}H_{16}O_3N_6 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Acetylanisoyl in alkoh. Lösung durch salzsaures Semicarbazid und Natriumacetat (RIMINI, *G.* **35** I, 414). — Weißes Pulver. F: 235—236° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol.

α.β-Dioximino-α-[x-brom-4-methoxy-phenyl]-propan, Methyl-[x-brom-4-methoxy-phenyl]-glyoxim, „Bromdiisonitrosoanethol" $C_{10}H_{11}O_3N_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen. Zur Konfiguration vgl. WERNER, Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 263; ferner Bd. VII, S. 760 Anm.

a) ***Niedrigschmelzendes Methyl-[x-brom-4-methoxy-phenyl]-glyoxim, „α-Bromdiisonitrosoanethol", amphi-Form (?)*** $C_{10}H_{11}O_3N_2Br$ =
$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (HO·N HO·N) (?). *B.* Aus Methyl-[x-brom-4-methoxy-phenyl]-furoxan (Syst.

No. 4637) in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig (BOERIS, *G.* **23** II, 189). — Tafeln (aus wäßr. Alkohol). Monoklin prismatisch (B., *Z. Kr.* **31**, 415; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 598). *F: 143—144° (B., G.* **23** *II, 189). — Verwandelt sich bei längerem Erhitzen auf den* Schmelzpunkt in die hochschmelzende Form; gibt mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung wieder Methyl-[x-brom-4-methoxy-phenyl]-furoxan (B., *G.* **23** II, 191).

Diacetat $C_{14}H_{15}O_5N_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von niedrigschmelzendem Methyl-[x-brom-4-methoxy-phenyl]-glyoxim mit Essigsäureanhydrid (BOERIS, *G.* **23** II, 192). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 101° bis 102°. Sehr leicht löslich in organischen Mitteln. — Zerfällt beim Stehen der Lösungen unter Bildung von 3-Methyl-4-[x-brom-4-methoxy-phenyl]-furazan

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot C \text{———} C\cdot CH_3$
$N—O—N$ (Syst. No. 4511).

b) ***Hochschmelzendes Methyl-[x-brom-4-methoxy-phenyl]-glyoxim, „β-Bromdiisonitrosoanethol", syn-Form (?)*** $C_{10}H_{11}O_3N_2Br$ =

$CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot C \text{————} C\cdot CH_3$
$N\cdot OH \quad HO\cdot N$ (?). *B.* Durch längeres Erhitzen der niedrigschmelzenden Form auf ihren Schmelzpunkt (BOERIS, *G.* **23** II, 192). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 190°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — Gibt mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung Methyl-[x-brom-4-methoxy-phenyl]-furoxan.

Diacetat $C_{14}H_{15}O_5N_2Br = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. *B.* Aus dem hochschmelzenden Methyl-[x-brom-4-methoxy-phenyl]-glyoxim und Essigsäureanhydrid (BOERIS, *G.* **23** II, 192). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 130—131°.

4. ***2-Oxy-1¹.3¹-dioxo-1.3.5-trimethyl-benzol, 2-Oxy-5-methyl-isophthaldialdehyd, 2-Oxy-5-methyl-isophthalaldehyd, Oxyuvitinaldehyd*** $C_9H_8O_3 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CHO)_2$. *B.* Aus Methoxy-uvitinaldehyd (s. u.) in Benzol durch $AlCl_3$ bei 60° (ULLMANN, BRITTNER, *B.* **42**, 2545). Man oxydiert den p-Toluolsulfonsäureester $CH_3\cdot C_6H_2(CH_2\cdot OH)_2\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ zum Ester des Oxyuvitinaldehyds und verseift mit konz. Schwefelsäure (U., B.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133,5° (korr.). Beginnt bei 100° zu sublimieren. Löslich in siedendem Wasser und in organischen Solvenzien. Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes ist gelb und fluoresciert grün. Die verd. essigsaure Lösung färbt Wolle intensiv gelb an.

2-Methoxy-5-methyl-isophthalaldehyd, Methoxyuvitinaldehyd $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(CHO)_2$. *B.* Durch Oxydation des 1¹.3¹-Dioxy-2-methoxy-1.3.5-trimethyl-benzols mit $Na_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure in der Wärme (U., B., *B.* **42**, 2544). — Krystalle (aus Petroläther). F: 96° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther, löslich in siedendem Wasser. — Gibt in Benzol mit $AlCl_3$ bei 60° Oxyuvitinaldehyd. Kondensiert sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von $ZnCl_2$ zu 4-Methoxy-1-methyl-3.5-bis-[tetramethyl-diamino-benzhydryl]-benzol (Syst. No. 1868).

Oxyuvitinaldehyd-dioxim $C_9H_{10}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CH:N\cdot OH)_2$. Schwach braune Blättchen. F: 199° (korr.); leicht löslich in Eisessig, Alkohol, schwer in siedendem Benzol, kaum in Ligroin; löslich in NaOH mit gelber Farbe (U., B., *B.* **42**, 2546).

Methoxyuvitinaldehyd-dioxim $C_{10}H_{12}O_3N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(CH:N\cdot OH)_2$. Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 193° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, löslich in siedendem Ligroin und siedendem Wasser (U., B., *B.* **42**, 2545).

5. ***5.6-Dioxy-1-oxo-hydrinden, 5.6-Dioxy-hydrindon-(1)*** $C_9H_8O_3 = (HO)_2C_6H_2<^{CO}_{CH_2}>CH_2$.

5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) $C_{11}H_{12}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<^{CO}_{CH_2}>CH_2$. *B.* Man führt 3.4-Dimethoxy-hydrozimtsäure mit PCl_5 in das Chlorid über und behandelt letzteres in Petroläther mit $AlCl_3$ (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1080). Man behandelt 3.4-Dimethoxy-hydrozimtsäure in Benzol mit P_2O_5 (P., R.). — Prismen (aus Äther). F: 115°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (P., R.). — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure erfolgt Oxydation zu 4.5-Dimethoxy-phthalsäure (m-Hemipinsäure) (P., R.). Durch Einw. von konz. Salpetersäure (D: 1,42) wird 7-Nitro-5.6-dimethoxy-hydrindon-(1) gebildet (P., R., THOMAS, *Soc.* **95**, 1980).

7-Nitro-5.6-dimethoxy-hydrindon-(1) $C_{11}H_{11}O_5N = (CH_3\cdot O)_2(O_2N)C_6H<^{CO}_{CH_2}>CH_2$. *B.* Aus 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) mit Salpetersäure (D: 1,42) (PERKIN, ROBINSON, THOMAS, *Soc.* **95**, 1980). — Gelbliche Prismen (aus Essigester + Petroläther), fast farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 149—150°. Sehr wenig löslich in kaltem Methylalkohol.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_3$.

1. ***3.4-Dioxy-1³-oxo-1-butenyl-benzol, Methyl-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-butylen, 3.4-Dioxy-benzalaceton*** $C_{10}H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$.

4-Oxy-3-methoxy-benzalaceton, Vanillalaceton, Ferulasäuremethylketon $C_{11}H_{12}O_3 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man läßt eine Lösung von 25 g Vanillin in 100 ccm Aceton mit 70 ccm 10%iger Natronlauge 48 Stdn. stehen, destilliert dann das überschüssige Aceton auf dem Wasserbad ab, verdünnt mit Wasser und säuert mit Essigsäure an (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 75). Beim Behandeln von Glykosidovanillalaceton mit Emulsin (TIEMANN, *B.* **18**, 3492). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129—130° (F., C.), 130° (T.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (T.). Mit hellorangegelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure (F., C.). — $C_{11}H_{12}O_3 + HCl$. *B.* Aus Vanillalaceton und Chlorwasserstoff (F., C., *G.* **38** II, 86). Violett. Löslich in Chloroform mit rötlicher Farbe. Bei Luftabschluß haltbar, zersetzt sich langsam an der Luft, rasch mit Wasser.

3.4-Dimethoxy-benzalaceton, Veratralaceton $C_{12}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5 g Veratrumaldehyd und Aceton mit verd. Natronlauge (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 76). Durch Methylierung von Vanillalaceton (F., C.). — Gelbe Nädelchen (aus Essigester). F: 168°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Orangefarben löslich in konz. Schwefelsäure.

Glykosido-vanillalaceton, Glykoferulasäuremethylketon $C_{17}H_{22}O_8 = (C_6H_{11}O_5\cdot O)(CH_3\cdot O)\cdot C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$ s. bei Glykosidovanillin, Syst. No. 4776.

2. ***2.1²-Dioxy-1³-oxo-1-butenyl-benzol, β-Oxy-γ-oxo-α-[2-oxy-phenyl]-α-butylen, α-Oxy-α-[2-oxy-benzal]-aceton, α-Oxy-α-salicylal-aceton*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(OH)\cdot CO\cdot CH_3$.

α-Phenoxy-α-salicylal-aceton $C_{16}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(O\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln von Phenoxyaceton mit Salicylaldehyd und verd. Natronlauge (STOERMER, WEHLN, *B.* **35**, 3556). — Tafeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser. Orangerot löslich in Natronlauge. — Wird von Natriumhypochlorit zu 2-Oxy-α-phenoxy-zimtsäure oxydiert.

α-Phenoxy-α-salicylal-aceton-semicarbazon $C_{17}H_{17}O_3N_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(O\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 220° (ST., W., *B.* **35**, 3556).

3. ***4.1²-Dioxy-1³-oxo-1-butenyl-benzol, β-Oxy-γ-oxo-α-[4-oxy-phenyl]-α-butylen, α-Oxy-α-[4-oxy-benzal]-aceton*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(OH)\cdot CO\cdot CH_3$.

α-Phenoxy-α-anisal-aceton $C_{17}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(O\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 3-tägiges Schütteln äquimolekularer Mengen Phenoxyaceton und Anisaldehyd mit 10%iger Natronlauge (STOERMER, WEHLN, *B.* **35**, 3555). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 106°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Petroläther. Die rotbraune Lösung in konz. Schwefelsäure entfärbt sich auf Zusatz von Wasser. — Wird von Natriumhypochlorit zu 4-Methoxy-α-phenoxy-zimtsäure oxydiert.

α-Phenoxy-α-anisal-acetoxim $C_{17}H_{17}O_3N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(O\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (ST., W., *B.* **35**, 3556).

α-Phenoxy-α-anisal-aceton-semicarbazon $C_{18}H_{19}O_3N_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:C(O\cdot C_6H_5)\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. Nadeln. F: 193° (ST., W., *B.* **35**, 3556).

4. ***2-Oxy-1¹.1³-dioxo-1-butyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-[2-oxy-phenyl]-butan, 2-Oxy-benzoylaceton, Salicoylaceton*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

2-Methoxy-benzoylaceton $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht durch Einw. von Natrium unter anfänglicher Kühlung auf ein Gemisch von 2-Methoxy-benzoesäure-methylester und Aceton (BLOCH, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 1998) oder auf eine Lösung von 2-Methoxy-benzoesäure-methylester und Aceton in

absol. Äther (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2718); man versetzt nach Beendigung der Reaktion mit Eiswasser und zerlegt die Natriumverbindung mit verd. Essigsäure (B., v. K.) oder durch Einleiten von CO_2 (S., H.). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 36—37° (B., v. K.), 37° (S., H.). Kp_{20}: 173—174° (S., H.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung bordeauxrot (B., v. K.; S., H.). — Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure 2-Methyl-chromon (O = 1) (Syst. No. 2464) (B., v. K.). Liefert durch Behandlung mit $NaNO_2$ und verd. Schwefelsäure α.γ-Dioxo-β-oximino-α-[2-methoxy-phenyl]-butan (S., H.).

2-Äthoxy-benzoyl-aceton $C_{12}H_{14}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 2-Äthoxy-acetophenon, Essigester und Natriumäthylat; man zersetzt es in wäßr. Lösung mit Essigsäure (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* **27**, 3036; Höchster Farbw., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**, 1141). — Farblose Prismen (aus Ligroin). F: 58°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol (BE., BA., J.). Die wäßr.-alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ rot (BE., BA., J.).

5. ***3-Oxy-1¹.1³-dioxo-1-butyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-[3-oxy-phenyl]-butan, 3-Oxy-benzoylaceton*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

3-Methoxy-benzoylaceton $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 3-Methoxy-acetophenon, Essigester und Natriumäthylat; man zersetzt es in wäßr. Lösung mit Essigsäure (BESTHORN, *B.* **27**, 3042; Höchster Farbw., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**, 1141). — Öl.

6. ***4-Oxy-1¹.1³-dioxo-1-butyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-[4-oxy-phenyl]-butan, 4-Oxy-benzoylaceton*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

4-Methoxy-benzoylaceton, Anisoylaceton $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 4-Methoxy-acetophenon, Natriumäthylat und Essigester; man zersetzt es in wäßr. Lösung mit Essigsäure (BESTHORN, JAEGLÉ, *B.* **27**, 910; Höchster Farbw., D. R. P. 79173; *Frdl.* **4**, 1140). — Weiß, krystallinisch. F: 54,5°; leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln (B., J.).

7. ***1²-Oxy-1¹.1³-dioxo-1-butyl-benzol, β-Oxy-α.γ-dioxo-α-phenyl-butan, α-Oxy-α-benzoyl-aceton, Acetyl-benzoyl-carbinol*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CH_3$.

Bis-[acetyl-benzoyl-methyl]-sulfid, Thio-bis-benzoylaceton $C_{20}H_{18}O_4S = [(C_6H_5\cdot CO)(CH_3\cdot CO)CH]_2S$. *B.* Aus Cupriverbindung des Benzoylacetons und SCl_2 in CS_2 (VAILLANT, *Bl.* [3] **29**, 528). — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 95° (unscharf). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln; leicht löslich in Natronlauge und Kalilauge mit gelber Farbe. Rötet in alkoh. Lösung Lackmus und färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv rot. Die Lösungen in Natronlauge und Kalilauge zersetzen sich in der Siedehitze unter Bildung von Alkalisulfid. — $NH_3 + 2C_{20}H_{18}O_4S$. *B.* Durch Einleiten von trocknem NH_3 in die äther. Lösung (V.). Hellgelber, wenig beständiger Niederschlag. Leicht löslich in Wasser. — $Na_2C_{20}H_{16}O_4S$. *B.* Durch Eintragen von Natriumäthylat in die äther. Lösung (V.). Hellgelber Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $CuC_{20}H_{16}O_4S$. Schmutziggrüner, an feuchter Luft unbeständiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform und Äther. — $Fe_2(C_{20}H_{16}O_4S)_3$. Amorphes leberbraunes Pulver. Löslich in Alkohol mit dunkelroter Farbe, löslich in Chloroform.

Bis-[acetyl-benzoyl-methyl]-disulfid, Dithio-bis-benzoylaceton $C_{20}H_{18}O_4S_2 = [(C_6H_5\cdot CO)(CH_3\cdot CO)CH]_2S_2$. *B.* Durch Einw. von S_2Cl_2 auf die Cupriverbindung des Benzoylacetons in Chloroform (VAILLANT, *Bl.* [3] **19**, 833). — Schwach aromatisch riechende Krystalle. F: 117—118°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Rötet Lackmuspapier und gibt mit $FeCl_3$ violettrote Färbung. — Mit Hydroxylamin entsteht eine Verbindung $C_{20}H_{16}O_2N_2S_2$ (Syst. No. 4223), mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{32}H_{26}N_4S_2$ (Syst. No. 3510) (V., *Bl.* [3] **23**, 36). — Salze: V., *Bl.* [3] **19**, 835. $(NH_4)_2C_{20}H_{16}O_4S_2$. Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich an der Luft. — $Na_2C_{20}H_{16}O_4S_2$. *B.* Bei Einw. von Natriumäthylat auf die äther. Lösung. Gelber krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $CuC_{20}H_{16}O_4S_2$. Dunkelgrüner amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, ziemlich in Äther. — $Fe_2(C_{20}H_{16}O_4S_2)_3$. Amorphes, rotes Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform.

8. ***1⁴-Oxy-1¹.1³-dioxo-1-butyl-benzol, δ-Oxy-α.γ-dioxo-α-phenyl-butan, α'-Oxy-α-benzoyl-aceton*** $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

δ-Methoxy-α-oxo-γ-imino-α-phenyl-butan bezw. **δ-Methoxy-α-oxo-γ-amino-α-phenyl-β-butylen** $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Methoxyaceto-

nitril und Acetophenon in Äther (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 333). — Öl. Kp_{17}: oberhalb 300°. — $Cu(C_{11}H_{12}O_2N)_2$. Krystalle (aus Chloroform). F: 190°.

δ-Äthoxy-α-oxo-γ-imino-α-phenyl-butan bezw. **δ-Äthoxy-α-oxo-γ-amino-α-phenyl-β-butylen** $C_{12}H_{15}O_2N = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot C(:NH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot CO\cdot CH:C(NH_2)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Natrium auf ein Gemisch von Äthoxyacetonitril und Acetophenon in Äther (GAUTHIER, *A. ch.* [8] **16**, 332). — Gelbes Öl. Kp_{17}: oberhalb 300°. — $Cu(C_{12}H_{14}O_2N)_2$. Grünlichgraue Nadeln (aus Chloroform). F: 170°.

9. ***x.x-Diacetyl-phenol*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3(CO\cdot CH_3)_2$.

x.x-Bis-chloracetyl-anisol $C_{11}H_{10}O_3Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Aus 15 g Anisol, 45 g Chloracetylchlorid und 45 g $AlCl_3$ in CS_2 (KUNCKELL, JOHANNSSEN, *B.* **30**, 1715). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

x.x-Bis-chloracetyl-phenetol $C_{12}H_{12}O_3Cl_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CO\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Aus 15 g Phenetol, 20 g Chloracetylchlorid und 45 g $AlCl_3$ in CS_2 (K., J., *B.* **30**, 1716). — Blättchen (aus Alkohol). F: 108°. Löslich in Alkohol und Äther.

x.x-Bis-bromacetyl-anisol $C_{11}H_{10}O_3Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO\cdot CH_2Br)_2$. *B.* Beim Zufügen von 10 g $AlCl_3$ zur Lösung von 5 g Anisol und 20 g Bromacetylbromid in CS_2 (KUNCKELL, SCHEVEN, *B.* **31**, 173). — Gelblichweiße Nadeln (aus Alkohol). F: 79—80°.

x.x-Bis-bromacetyl-phenetol $C_{12}H_{12}O_3Br_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CO\cdot CH_2Br)_2$. *B.* Durch Einw. von $AlCl_3$ auf Phenetol und Bromacetylbromid in CS_2 (K., SCH., *B.* **31**, 174). — Rötliche Nadeln (aus Alkohol). F: 77°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol.

10. ***4-Oxy-1¹.3¹-dioxo-1.2.3.5-tetramethyl-benzol, 4-Oxy-2.5-dimethyl-isophthaldialdehyd, 4-Oxy-2.5-dimethyl-isophthalaldehyd*** $C_{10}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H(CH_3)_2(CHO)_2$. *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von Chloroform + Alkali auf p-Xylenol (ANSELMINO, *B.* **35**, 4108). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 154°. Flüchtig mit Wasserdampf. Wird von Ätzalkalien mit gelblicher Farbe gelöst.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_3$.

1. ***2.4-Dioxy-1³-oxo-1-[1¹-metho-buten-(1¹)-yl]-benzol, δ-Oxo-β-[2.4-dioxy-phenyl]-β-amylen, [2.4-Dioxy-α-methyl-benzal]-aceton*** $C_{11}H_{12}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot C(CH_3):CH\cdot CO\cdot CH_3$. Diese Konstitution ist vielleicht in Betracht zu ziehen für die in Syst. No. 2402 als 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyranol (s. nebenstehende Formel) behandelte Pseudobase der 7-Oxy-2.4-dimethyl-benzopyroxoniumsalze.

(Formel: Benzolring mit HO· und Ring-O, daran $C(CH_3)=CH$ und $C(OH)\cdot CH_3$)

2. ***5-Oxy-2¹.4¹-dioxo-1-methyl-2.4-diäthyl-benzol, 4.6-Diacetyl-m-kresol, 4.6-Diaceto-m-kresol*** $C_{11}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1-Methyl-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 863) in HCl-haltigem Chloroform beim Stehen an der Luft (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2141). Aus der Natriumverbindung des Acetylacetons (Bd. I, S. 777) durch 6-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Chloroform im geschlossenen Rohr auf 130° (KÖTZ, ZÖRNIG, *J. pr.* [2] **74**, 439). Aus Methylen-bis-acetylaceton (Bd. I, S. 812) bei längerem Stehen der Lösung in konz. Salzsäure oder in HCl-haltigem Chloroform an der Luft, auch durch kurze Behandlung von Methylen-bis-acetylaceton mit konz. Schwefelsäure und Stehenlassen der mit Wasser verd. Lösung an der Luft (KN., *B.* **36**, 2162). Man fügt 13,8 g festes Kaliumacetylaceton zu einer Lösung von 15,6 g Äthoxymethylen-acetylaceton in 50 ccm absol. Alkohol und kocht die so erhaltene Lösung des Kaliumsalzes des Methenyl-bis-acetylacetons (Bd. I, S. 813) 6—8 Stdn. unter Rückfluß, destilliert den Alkohol teilweise ab, löst in Wasser und fällt mit verd. Schwefelsäure (CLAISEN, *A.* **297**, 72). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 112° (CL.; KÖ., Z.). Kp: 310° (CL.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, mäßig in Alkohol, Äther und siedendem Wasser, leicht in Chloroform und Eisessig (CL.). Rötet Lackmus in wäßr.-alkoh. Lösung; löst sich farblos in Ätzalkalien und Alkalicarbonatlösungen (CL.). — $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rotviolett bis dunkel kirschrot, die wäßrige rotviolett bis braun (CL.). — Mit konz. wäßr. Ammoniak entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{13}O_2N$ (S. 294) (CL.). Bei mehrstündigem Kochen mit sirupöser Phosphorsäure wird m-Kresol gebildet (KN.).

Verbindung $C_{11}H_{13}O_2N$ (vielleicht $CH_3\cdot C(:NH)\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CO\cdot CH_3)}{CO\text{———}CH}{>}C\cdot CH_3$ oder $CH_3\cdot CO\cdot HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(CO\cdot CH_3)}{C(:NH)\text{——}CH}{>}C\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Amino-Formen). *B.* Aus 4.6-Diacetyl-m-kresol mit konz. wäßr. Ammoniak (CLAISEN, *A.* **297**, 74). — Prismen (aus Alkohol); gelbliche Nädelchen (sublimiert). Sintert von 226° ab, schmilzt unscharf bei 235° unter Aufschäumen. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform, leichter in heißem Alkohol. Farblos löslich in kalter verd. Schwefelsäure, durch Ammoniak wieder fällbar. — Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure oder Natronlauge, auch beim Kochen mit Wasser entsteht wieder 4.6-Diacetyl-m-kresol.

Dioxim des 4.6-Diacetyl-m-kresols $C_{11}H_{14}O_3N_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. *B.* Durch 4-stdg. Kochen von 4.6-Diacetyl-m-kresol mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem Kaliumhydroxyd in wäßr. alkoh. Lösung (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2164). — Nädelchen. F: 191°. Kaum löslich in Ligroin, leicht in kaltem Alkohol, Äther, Eisessig, in heißem Chloroform und heißem Benzol.

3. ***4-Oxy-3¹.5¹-dioxo-1-methyl-3.5-diäthyl-benzol, 2.6-Diacetyl-p-kresol, 2.6-Diaceto-p-kresol*** $C_{11}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben 2-Acetyl-p-kresol durch Einw. von $AlCl_3$ auf eine Lösung von 1 Mol.-Gew. Methyl-p-tolyl-äther und 3 Mol.-Gewichten Acetylchlorid in CS_2 (AUWERS, *A.* **364**, 167). — Scheidet sich aus Ligroin in feinen Nadeln ab, die sich beim Erschüttern in lange derbe Prismen verwandeln. F: 82° bis 83°. Flüchtig mit Wasserdampf. Ziemlich schwer löslich in Ligroin, mäßig in Alkohol, leicht in Chloroform, Eisessig, Äther und Benzol. Löslich in Alkalien und H_2SO_4 mit gelber Farbe.

2.6-Bis-chloracetyl-p-kresol, 2.6-Bis-chloraceto-p-kresol $C_{11}H_{10}O_3Cl_2 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)(CO\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Neben etwas 2-Chloracetyl-p-kresol durch 4-stdg. Erhitzen von 40 g p-Kresol mit 100 g Chloracetylchlorid und 150 g $AlCl_3$ auf 140° (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4277). Neben als Hauptprodukt entstehendem 2-Chloracetyl-p-kresol durch Einw. von Chloracetylchlorid auf Methyl-p-tolyl-äther in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (AUWERS, *A.* **364**, 166). — Weiße Nädelchen (aus Eisessig). F: 167—168° (A.), 168° (FR., FI.). Ziemlich schwer löslich in Benzol, Äther, Chloroform, Eisessig, sehr wenig in Ligroin (A.); löslich in stark verdünntem, wäßr. Alkali mit gelblicher Farbe, die beim Stehen rot wird (FR., FI.). — Gibt beim Kochen mit Natriumacetat in Alkohol das 3-Oxo-5-methyl-7-chloracetyl-cumaran, s. nebenstehende Formel (Syst. No. 2511) (FR., FI.).

$CH_3\cdot$ [Benzolring] CO, CH_2, O; $CO\cdot CH_2Cl$

Acetat $C_{13}H_{12}O_4Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2(CH_3)(CO\cdot CH_2Cl)_2$. *B.* Aus 2.6-Bis-chloracetyl-p-kresol mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (FRIES, FINCK, *B.* **41**, 4278). — Krystalle (aus Benzin). F: 117°.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_3$.

1. ***1⁵-Oxy-1¹.1³-dioxo-1-n-hexyl-benzol, ε-Oxy-α.γ-dioxo-α-phenyl-hexan, [β-Oxy-propyl]-phenacyl-keton, α-[α-Oxy-äthyl]-α′-benzoyl-aceton*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$.

ζ.ζ.ζ-Trichlor-ε-oxy-α.γ-dioxo-α-phenyl-hexan, [γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-phenacyl-keton, Chloralbenzoylaceton $C_{12}H_{11}O_3Cl_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Chloral und Benzoylaceton oder Benzoylessigester (GIGLI, *G.* **28** II, 85). — Krystalle (aus Benzol durch Ligroin). F: 101—104°. Die alkoh. Lösung gibt mit Ferrichlorid in der Kälte keine, in der Wärme eine kräftig rote Färbung.

2. ***1¹-Oxy-1³.1²¹-dioxo-1-[1²-äthо-butyl]-benzol, β.δ-Dioxo-γ-[α-oxy-benzyl]-pentan, ms-[α-Oxy-benzyl]-acetylaceton*** $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$.

ms-[α-Äthylthio-benzyl]-acetylaceton $C_{14}H_{18}O_2S = C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_2H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ms-Benzal-acetylaceton und Äthylmercaptan in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 20). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75—76°.

ms-[α-Isoamylthio-benzyl]-acetylaceton $C_{17}H_{24}O_2S = C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_5H_{11})\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ms-Benzal-acetylaceton und Isoamylmercaptan in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat (R., *Soc.* **87**, 21). — Nadeln (aus Petroläther). F: 57—58°.

ms-[α-Phenylthio-benzyl]-acetylaceton $C_{18}H_{18}O_2S = C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ms-Benzal-acetylaceton und Phenylmercaptan in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat (R., *Soc.* **87**, 21). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol.

ms-[α-Benzylthio-benzyl]-acetylaceton $C_{19}H_{20}O_2S = C_6H_5\cdot CH(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus ms-Benzal-acetylaceton und Benzylmercaptan in Gegenwart von alkoh. Natriumäthylat (R., *Soc.* **87**, 21). — Prismen (aus Alkohol). F: 77—78°.

3. ***4-Oxy-1¹.3¹-dioxo-1.2.3-trimethyl-5-isopropyl-benzol, 4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-isophthalaldehyd, Thymodialdehyd*** $C_{12}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H(CH_3)[CH(CH_3)_2](CHO)_2$. *B.* Entsteht neben p-Thymotinaldehyd beim Erwärmen eines Gemisches aus 50 g Thymol, 130 g Chloroform, 160 g Natriumhydroxyd und 3 Liter Wasser (KOBEK, *B.* **16**, 2104). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 79—80° (K.). Gibt mit $FeCl_3$ eine kirschrote Färbung (K.). — Kondensiert sich in alkoh. Lösung bei Einw. von konz. Schwefelsäure bezw. HCl nur mit 1 Mol. Rhodaninsäure zu der Verbindung
$SC\langle{}^{S\text{---}C:CH\cdot C_6H(OH)(CH_3)[CH(CH_3)_2](CHO)}_{NH\text{---}CO}$ (Syst. No. 4300) (BARGELLINI, *R. A. L.* [5] **15** I, 184; *G.* **36** II, 138).

4. ***1-[2.5-Dioxy-phenyl]-cyclohexanon-(4), 2-[4-Oxo-cyclohexyl]-hydrochinon*** $C_{12}H_{14}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot HC\langle{}^{CH_2\cdot CH_2}_{CH_2\cdot CH_2}\rangle CO$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Succinylobernsteinsäurediäthylester, Syst. No. 1353a.

6. **Pipitzahoinsäure, Perezon** $C_{15}H_{20}O_3$[1]. *V.* In der Wurzel der mexikanischen Perezia-Art Trixis pipitzahuac (Schaffner), die als Purgiermittel verwendet wird (WELD, *A.* **95**, 188; *J.* **1855**, 492). — *Darst.* Wird aus der Wurzel durch Ausziehen mit Alkohol gewonnen (W.). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol oder Benzol), Tafeln (aus Äther). F: 103° bis 104° (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* **237**, 96). Sublimiert unzersetzt (W.). Mit Wasserdämpfen flüchtig (A., L.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol (A., L.). Löslich in Alkalien mit intensiver Purpurfärbung, durch CO_2 wieder fällbar (W.). — Wird durch SO_2, Zinkstaub + Eisessig oder durch $SnCl_2$ + HCl zu einem sehr zersetzlichen Produkt reduziert (A., L.). Mit Brom in Chloroform entsteht ein unbeständiges, gelbes, leicht lösliches Dibromid $C_{15}H_{20}O_3Br_2$ (A., L.). Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht Amino-pipitzahoinsäure (Syst. No. 1878) (A., L.; vgl. MYLIUS, *B.* **18**, 938). Mit Anilin in Eisessig entstehen Anilino-pipitzahoinsäure (Syst. No. 1878) und ein Reduktionsprodukt, aus dessen verd. essigsaurer Lösung beim Durchleiten von Luft wieder Pipitzahoinsäure ausfällt (A., *B.* **18**, 714; A., L.). — $Cu(C_{15}H_{19}O_3)_2$. Dunkelgrünlichbraun, amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (W.). — $AgC_{15}H_{19}O_3$. Purpurblau, amorph. Fast unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol (A., L.).

Acetylverbindung $C_{17}H_{22}O_4 = C_{15}H_{19}O_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch mehrtägiges Erhitzen von Pipitzahoinsäure mit Essigsäureanhydrid auf 100° im geschlossenen Rohr (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* **237**, 98). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (HINTZE, *A.* **237**, 98; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 743). F: 115°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (A., L.).

7. **Methyl-di-[campheryl-(3)]-carbinol** $C_{22}H_{34}O_3 = \left[C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH-}\right]_2 C(CH_3)\cdot OH$.
B. Neben anderen Produkten aus dem durch Einw. von Magnesium auf α-Brom-campher in Äther entstehendem Gemisch durch Zufügung von Essigester (MALMGREN, *B.* **36**, 2635). — Krystalle (aus Ligroin oder 70%igem Alkohol). F: 148—149°.

8. **Äthyl-di-[campheryl-(3)]-carbinol** $C_{23}H_{36}O_3 = \left[C_8H_{14}\langle{}^{CO}_{CH-}\right]_2 C(C_2H_5)\cdot OH$.
B. Neben anderen Produkten aus dem durch Einw. von Magnesium auf α-Brom-campher in Äther entstehenden Gemisch durch Zufügung von Propionsäureester (MALMGREN, *B.* **36**, 2638). — F: 158—160°.

9. **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_{27}H_{44}O_3$. Oxy-oxo-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und sich von Sterinen ableiten, siehe bei diesen, Syst. No. 4729b und c.

---

[1]) In einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit (*A.* **395**, 15) zeigen FICHTER, JETZER, LEEPIN, daß der Pipitzahoinsäure die Konstitution $C_6H_{13}\cdot C\langle{}^{C(OH)\cdot CO}_{CO\text{---}CH}\rangle C\cdot CH:CH\cdot CH_3$ zukommt.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_3$.

1. ***4-Oxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), a^2-Oxy-$a^1.\beta^1$-diketo-tetrahydronaphthalin*** $C_{10}H_8O_3 = C_6H_4\langle{CO — CO \atop CH(OH)\cdot CH_2}$.

3-Chlor-4-acetoxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{12}H_9O_4Cl = C_6H_4\langle{CO — CO \atop CH(O\cdot CO\cdot CH_3)CHCl}$. Eine Verbindung, die möglicherweise diese Konstitution hat, s. bei 3.4-Dioxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), S. 410.

2-Monomethylacetal des 3-Nitro-4-methoxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4), 3-Nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{12}H_{13}O_6N = C_6H_4\langle{CO — C(OH)\cdot O\cdot CH_3 \atop CH(O\cdot CH_3)—CH\cdot NO_2}$ bezw. $C_6H_4\langle{CO — C(OH)\cdot O\cdot CH_3 \atop CH(O\cdot CH_3)—C:NO_2H}$. *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) mit 5 Tln. Methylalkohol bis zur Lösung und Stehenlassen der Lösung (ZINCKE, NEUMANN, *A.* **278**, 188). — Tafeln. Trübt sich bei 110° und schmilzt bei 143° unter Zersetzung. Schwer löslich in Methylalkohol, leichter in heißem absol. Alkohol, in Chloroform und Benzol. — Kalte Salpetersäure und Schwefelsäure sowie heiße Essigsäure regenerieren 3-Nitro-naphthochinon-(1.2). Chlorkalklösung erzeugt o-[$\beta.\beta$-Dichlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure-methylester (Syst. No. 1404) und o-[$\beta.\beta$-Dichlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-benzoesäure (Syst. No. 1073). Leitet man Chlor unter Kühlung in die Suspension von 3-Nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in Chloroform, so entsteht 3-Chlor-3-nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4).

2-Hydrat des 3-Chlor-3-nitro-4-methoxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4), 3-Chlor-3-nitro-2.2-dioxy-4-methoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{11}H_{10}O_6NCl = C_6H_4\langle{CO — C(OH)_2 \atop CH(O\cdot CH_3)\cdot CCl\cdot NO_2}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-3-nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (s. u.) mit Acetylchlorid im Rohr auf 100°, Verdunsten des Acetylchlorids und Behandeln des Rückstandes mit Wasser (Z., N., *A.* **278**, 201). — Nadeln oder Prismen (aus Äther + Benzin). F: 137°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Benzin. — Liefert mit Natronlauge o-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1404). Beim Kochen mit Methylalkohol entsteht wieder 3-Chlor-3-nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4).

2-Monomethylacetal des 3-Chlor-3-nitro-4-methoxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4), 3-Chlor-3-nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) $C_{12}H_{12}O_6NCl = C_6H_4\langle{CO — C(OH)\cdot O\cdot CH_3 \atop CH(O\cdot CH_3)\cdot CCl\cdot NO_2}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Tl. 3-Nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) und 10 Tln. Chloroform (Z., N., *A.* **278**, 200). — Nadeln (aus Benzol + Benzin). Der Schmelzpunkt schwankt zwischen 117° und 123°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und heißem Benzol, weniger in kaltem Benzol und in Benzin. — Verhält sich gegen Chlorkalklösung wie 3-Nitro-2-oxy-2.4-dimethoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4). Läßt sich durch Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) oder durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 100°, Verdunsten des Acetylchlorids und Behandeln des Rückstandes mit Wasser in 3-Chlor-3-nitro-2.2-dioxy-4-methoxy-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (s. o.) überführen. Wird von Natronlauge in o-[β-Chlor-β-nitro-α-methoxy-äthyl]-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1404) übergeführt.

2. ***5.6-Dioxy-1-oxo-2-methylen-hydrinden, 5.6-Dioxy-2-methylen-hydrindon-(1)*** $C_{10}H_8O_3 = (HO)_2C_6H_2\langle{CH_2 \atop CO}\rangle C:CH_2$.

5.6-Dimethoxy-2-chlormethylen-hydrindon-(1) $C_{12}H_{11}O_3Cl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\langle{CH_2 \atop CO}\rangle C:CHCl$. *B.* Beim Digerieren von 5.6-Dimethoxy-2-oxymethylen-hydrindon-(1) mit Phosphortrichlorid (ENGELS, PERKIN jun., ROBINSON, *Soc.* **93**, 1153). — Mikroskopische Fasern (aus Äther). F: 155°. — Mit Resorcinnatrium entsteht 5.6-Dimethoxy-2-[2.4-dioxy-benzal]-hydrindon-(1).

3. ***6-Oxy-1.3-dioxo-4-methyl-hydrinden, Carminon*** (vgl. LIEBERMANN, LANDAU, *B.* **34**, 2154) $C_{10}H_8O_3 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)<^{CO}_{CO}>CH_2$.

2.2.5.7-Tetrabrom-6-oxy-1.3-dioxo-4-methyl-hydrinden, Tetrabrom-carminon, α-Bromcarmin $C_{10}H_4O_3Br_4 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)<^{CO}_{CO}>CBr_2$. *B.* Entsteht neben β-Bromcarmin $C_{11}H_5O_4Br_3$ (S. 414) beim Erwärmen einer allmählich mit 100 g Brom versetzten Lösung von 50 g Carminsäure (Syst. No. 4866) in 1000 g 5%iger Essigsäure (v. MILLER, ROHDE, *B.* **26**, 2661; vgl. W. WILL, LEYMANN, *B.* **18**, 3181). Beim Erwärmen von β-Bromcarmin, verteilt in 50%iger Essigsäure, mit einer Lösung von überschüssigem Brom in 50%iger Essigsäure (v. M., R.). Aus 2.2.4.6-Tetrabrom-1.5-dioxy-3-oxo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1437) durch Erwärmen mit überschüssigem Brom in 50%iger Essigsäure oder mit CrO_3 in 50%iger Essigsäure (v. M., R.). — *Darst.* Durch Einlaufenlassen von 12—15 g Brom in eine siedende Lösung von 5 g Carminsäure in 200 g 25%iger Essigsäure, bis eine Trübung entsteht; das Produkt wird mit Alkohol verrieben, mit wenig Alkohol ausgekocht und aus Amylalkohol umkrystallisiert (LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, *B.* **33**, 156). — Nadeln (aus Amylalkohol, Alkohol oder Eisessig). F: 248—249° (Zers.) (v. M., R.), 247—248° (Zers.) (WILL, LE.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig (WILL, LE.). Leicht löslich in Alkalilauge, nicht oder nur sehr langsam in Alkalidicarbonatlösung (WILL, LE.). — Scheidet aus Kaliumjodidlösung schnell und reichlich Jod ab (LI., LANDAU, *B.* **34**, 2161). Zerfällt beim Erwärmen mit Sodalösung in Bromoform, 4.6-Dibrom-5-oxy-3-methyl-phthalsäure, die als Anhydrid (Syst. No. 2532) isoliert wird, und einen roten Farbstoff (v. M., R.), welcher amorph ist, sich in Alkohol, Aceton, Benzol leicht löst und Wolle braunrot, Chrombeize schwach rosenrot anfärbt (LI., FRÄNCKEL, *B.* **34**, 2161). Liefert beim Kochen mit starker Kalilauge „α-Oxybromcarmin" $C_{10}H_6O_5Br_2$ (Syst. No. 1437) (WILL, LE.). Durch Kochen der alkoh. Lösung mit Ag_2O bildet sich 5.7-Dibrom-6-oxy-2.2-diäthoxy-1.3-dioxo-4-methyl-hydrinden (LI., F., *B.* **34**, 2163). — Natriumsalz. *B.* Durch Anreiben von α-Bromcarmin mit konz. wäßr. Sodalösung (LI., F., *B.* **33**, 158 Anm.). Gelber Krystallbrei.

2. 1.3-Dioxy-2-oxo-1-methyl-naphthalin-dihydrid-(1.2) $C_{11}H_{10}O_3$ =

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(CH_3)(OH)\cdot CO\\ CH{=\!=\!=}C\cdot OH\end{matrix}.$$

4-Chlor-6-brom-3-oxy-1-methyl-1.2-naphthochinitrol $C_{11}H_7O_4NClBr$ =

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}C(CH_3)(NO_2)\cdot CO\\ CCl{=\!=\!=}C\cdot OH\end{matrix}$$ [NO_2 ist $-O\cdot NO$ oder $-NO_2$] s. Bd. VI, S. 988.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_3$.

1. ***2-Oxy-1³.1²¹-dioxo-1-[1²-ätho-buten-(1¹)-yl]-benzol, β.δ-Dioxo-γ-[2-oxy-benzal]-pentan, ms-[2-Oxy-benzal]-acetylaceton, ms-Salicylal-acetylaceton*** $C_{12}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Acetylaceton unter starker Kühlung in Gegenwart von Piperidin (KNOEVENAGEL, ARNOT, *B.* **37**, 4499). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 85°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in warmem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Ligroin und warmem Wasser; sehr leicht löslich in Alkali mit roter Farbe. — Addiert Brom. Gibt in Alkohol auf Zusatz von HCl die Verbindung $C_{15}H_{16}O_3$ (s. u.). — Kaliumsalz. Metallisch glänzende, grüne Nadeln. In Wasser mit orangeroter Farbe löslich.

Verbindung $C_{15}H_{16}O_3$. *B.* Aus Salicylalacetylaceton oder aus einem bei der Kondensation von Salicylaldehyd mit Acetylaceton mittels Piperidins bei Zimmertemperatur entstehendem harzartigen Produkt in alkoh. Lösung mittels verd. Salzsäure (KNOEVENAGEL, ARNOT, *B.* **37**, 4500). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform, warmem Eisessig und warmem Benzol, wenig in kaltem Eisessig, kaltem Alkohol, kaltem Ligroin und warmem Wasser. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser.

Oxim der Verbindung $C_{15}H_{16}O_3$ (s. o.), $C_{15}H_{17}O_3N = C_{15}H_{16}O_2:N\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 118°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser und kaltem Ligroin (K., A., *B.* **37**, 4501).

Monoxim des ms-Salicylal-acetylacetons $C_{12}H_{13}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:C(CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylalacetylaceton beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung (K., A., *B.* **37**, 4500). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 110°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in kaltem Benzol, warmem Alkohol und Eisessig, schwer in warmem Ligroin.

2. ***1-[4-Oxy-phenyl]-cyclohexandion-(3.5)*** bezw. ***1-[4-Oxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)*** $C_{12}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot CO\\CH_2 \cdot CO\end{smallmatrix}>CH_2$ bezw. $HO \cdot C_6H_4 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH_2 \cdot C(OH)\\CH_2 —— CO\end{smallmatrix}>CH$ ***[4-Oxy-phenyl]-dihydroresorcin.***

1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion-(3.5) bezw. **1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-ol-(3)-on-(5)** $C_{13}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_7O_2$, **[4-Methoxy-phenyl]-dihydroresorcin.** *B.* Bei 15—20-stdg. Kochen von [4-Methoxy-phenyl]-dihydroresorcylsäure-äthylester $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC<\begin{smallmatrix}CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO\\CH_2 ——— CO\end{smallmatrix}>CH_2$ (Syst. No. 1438) mit einer Lösung von 5 Tln. krystallisierter Soda in 3 Tln. Wasser; man zersetzt das Reaktionsprodukt mit verd. Mineralsäure und krystallisiert es aus Essigsäure oder Alkohol um (VORLÄNDER, ERIG, *A.* **294**, 310). — Prismen oder Nadeln. Schmilzt gegen 185° nach vorhergehender Rotfärbung.

Dioxim des [4-Methoxy-phenyl]-dihydroresorcins $C_{13}H_{16}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_7(:N \cdot OH)_2$. Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 182—184° (V., E., *A.* **294**, 311).

4. 1-Methyl-4-methoäthyl-2-benzoyl-cyclohexanol-(2)-on-(3), 2-Benzoyl-p-menthanol-(2)-on-(3), 2-Oxy-2-benzoyl-menthon $C_{17}H_{22}O_3 = CH_3 \cdot HC<\begin{smallmatrix}C(OH)(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO\\CH_2 ——— CH_2\end{smallmatrix}>CH \cdot CH(CH_3)_2$.

a) 2-Oxy-2-benzoyl-menthon vom Schmelzpunkt 87°, $C_{17}H_{22}O_3$. *B.* Aus dem linksdrehenden 2-Benzal-menthon vom Schmelzpunkt 51° (Bd. VII, S. 397) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Acetonlösung, neben anderen Produkten (MARTINE, *A. ch.* [8] **3**, 84). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87°. Kp_{12}: 208—210°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigsäure, schwer in Petroläther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung ohne Spiegelbildung. Liefert beim Kochen mit 10%iger alkoh. Kalilauge p-Menthandion-(2.3) (?) (Bd. VII, S. 566).

b) 2-Oxy-2-benzoyl-menthon vom Schmelzpunkt 71—72°, $C_{17}H_{22}O_3$. *B.* Aus dem linksdrehenden 2-Benzal-menthon vom Schmelzpunkt 47° (Bd. VII, S. 397) mit $KMnO_4$ in Acetonlösung, neben anderen Produkten (M., *A. ch.* [8] **3**, 107). — F: 71—72°. — Verhält sich gegen alkoh. Kalilauge wie das 2-Oxy-2-benzoyl-menthon vom Schmelzpunkt 87°.

c) 2-Oxy-2-benzoyl-menthon vom Schmelzpunkt 100°, $C_{17}H_{22}O_3$. *B.* Aus dem inaktiven öligen 2-Benzal-menthon (Bd. VII, S. 397) mit $KMnO_4$ in Acetonlösung, neben anderen Produkten (M., *A. ch.* [8] **3**, 108). — F: 100°. — Verhält sich gegen alkoh. Kalilauge wie die 2-Oxy-2-benzoyl-menthone vom Schmelzpunkt 87° bezw. 71—72°.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{27}H_{42}O_3$.

Oxy-oxo-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und sich von Sterinen ableiten, s. bei diesen, Syst. No. 4729 b und c.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_3$.

1. ***3-Oxy-naphthochinon-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO \cdot CO\\CH : C \cdot OH\end{smallmatrix}$.

3-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-1.3-dioxy-naphthalin** $C_{10}H_7O_3N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO—C:N \cdot OH\\CH : C \cdot OH\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH):C \cdot NO\\CH = C \cdot OH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 3.4-Dioxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), gelöst in verd. Alkohol, und salzsaurem Hydroxylamin (ZINCKE, *B.* **25**, 1173, 1179). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt unter heftiger Zersetzung bei ca. 152—155°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzin und Benzol. Wird durch Natronlauge und auch schon durch heißes Wasser zersetzt.

2. ***4-Oxy-naphthochinon-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO —— CO\\C(OH):CH\end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO \cdot C \cdot OH\\CO \cdot CH\end{smallmatrix}$, S. 300.

Bis-[3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-äther (?), „Di-β-naphthochinon-oxyd" (?) $C_{20}H_{10}O_5 = \begin{matrix} C_6H_4\text{—}C\cdot O\cdot C\text{——}C_6H_4 \\ CO\cdot CO\cdot CH \quad HC\cdot CO\cdot CO \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erwärmen von β-Naphthochinon mit wäßr. $FeCl_3$-Lösung auf 50—70° (WICHELHAUS, *B.* **30**, 2199; D. R. P. 83042, 91606; *Frdl.* **4**, 359, 360). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig oder Aceton). Schmilzt ziemlich glatt bei 245°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig usw. Bildet mit Wasser Hydrate, z. B. mit 2 und $5H_2O$, die durch verd. Säuren wieder in das Oxyd zurückverwandelt werden und Seide rotbraun, Wolle braun bis schwarz färben. — Wird von Kaliumpermanganat zu Phthalsäure oxydiert. Reduktion mit SO_2 gibt Bis-[3.4-dioxy-naphthyl-(1)]-äther (?) (Bd. VI, S. 1132). Reduziert man mit salzsaurer Zinnchlorürlösung und acetyliert das Reduktionsprodukt, so erhält man Bis-[3.4-diacetoxy-naphthyl-(1)]-äther (?). Bis-[3.4-dioxo-3.4-dihydronaphthyl-(1)]-äther (?) gibt mit Hydroxylamin ein Dioxim (s. u.). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht eine Verbindung $C_{26}H_{16}O_4N_2$ [ziegelrote Nädelchen; F: 264°; färbt Wolle und Seide gelb]. Beim Erhitzen mit Anilin auf 170—180° wird eine Verbindung $C_{16}H_{11}O_2N$ [Krystalle (aus Eisessig)] gebildet.

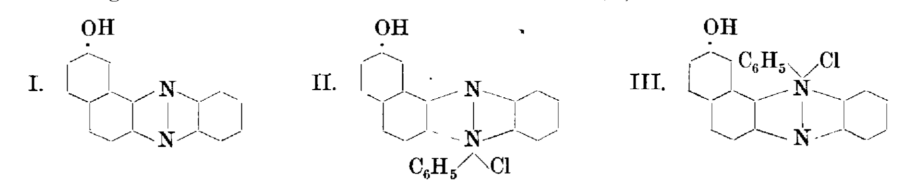
4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-imid-(2) $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO\text{——}C:NH \\ \diagdown C(OH):CH \end{matrix}$. Vgl. hierzu 2-Amino-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO\cdot C\cdot NH_2 \\ \diagdown CO\cdot CH \end{matrix}$, Syst. No. 1874.

Dioxim des Bis-[3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-äthers (?) $C_{20}H_{12}O_5N_2 = [C_{10}H_5O(:N\cdot OH)]_2O$. *B.* Aus Bis-[3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-äther (?) (s. o.) und überschüssigem Hydroxylamin in alkal. Lösung (WICHELHAUS, *B.* **30**, 2202; D. R. P. 91606; *Frdl.* **4**, 360). — Gelb. Löslich in verd. Alkohol, schwer in Wasser. — Färbt Seide messinggelb, ungebeizte Wolle braungelb.

3-Chlor-4-äthoxy-naphthochinon-(1.2) $C_{12}H_9O_3Cl = C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO\text{———}CO \\ \diagdown C(O\cdot C_2H_5):CCl \end{matrix}$. *B.* Aus 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) und alkoh. Natriumäthylatlösung (HIRSCH, *B.* **33**, 2414). Bei tropfenweisem Zusatz von konz. Kalilauge zur heißen alkoh. Lösung von Tetrachlor-1-oxo-naphthalin-dihydrid $C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO\cdot CCl_2 \\ \diagdown CCl:CCl \end{matrix}$ bezw. $C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO\text{—}CCl \\ \diagdown CCl_2\text{—}CCl \end{matrix}$ (Bd. VII, S. 387) (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1042). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149° (Z., K.), 149° (H.).

3. ***6-Oxy-naphthochinon-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_6H_3\begin{matrix} \diagup CO\cdot CO \\ \diagdown CH:CH \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation des salzsauren 2.6-Dioxy-1-amino-naphthalins mit $FeCl_3$ in Wasser (KEHRMANN, *B.* **40**, 1962). — Ziegelrote Blättchen (aus Aceton). Zersetzt sich bei ca. 165°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Wasser, sehr wenig löslich in Benzol. — Die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. Gibt mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin 7-Oxy-ang.-naphthophenazin-12-chlorphenylat (s. nebenst. Formel) (Syst. No. 3516).

4. ***7-Oxy-naphthochinon-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_6H_3\begin{matrix} \diagup CO\cdot CO \\ \diagdown CH:CH \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von salzsaurem 2.7-Dioxy-1-amino-naphthalin mit $FeCl_3$ (CLAUSIUS, *B.* **23**, 522; NIETZKI, KNAPP, *B.* **30**, 1123). — Braune Nadeln. F: 194° (N., KN.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (C.). — Gibt beim Kochen mit



salzsaurem Hydroxylamin 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-dioxim (N., KN.). Liefert beim Erwärmen mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure salzsaures 6-Oxy-ang.-naphthophenazin (Formel I) (Syst. No. 3516) (KEHRMANN, BRUNEL, *B.* **41**, 1833). Mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin entsteht neben wenig 6-Oxy-ang.-naphthophenazin-11-chlorphenylat (Formel II) (Syst. No. 3516) hauptsächlich 6-Oxy-ang.-naphthophenazin-12-chlorphenylat (Formel III) (Syst. No. 3516).

7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **1-Nitroso-2.7-dioxy-naphthalin** $C_{10}H_7O_3N = HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot CO\\ CH{=\!=}CH\end{matrix}$ bezw. $HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(NO):C\cdot OH\\ CH{=\!=}CH\end{matrix}$. *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin, verteilt in verd. Salzsäure (CLAUSIUS, *B.* **23**, 521; vgl. LEONHARDT & Co., D. R. P. 55204; *Frdl.* **2**, 225), oder besser in Eisessiglösung (KAUFLER, BRÄUER, *B.* **40**, 3275) mit $NaNO_2$. Das Zinksalz entsteht aus 2.7-Dioxy-naphthalin und $ZnCl_2$ in siedendem Alkohol mit Natriumnitritlösung (ULLMANN, HEISLER, *B.* **42**, 4265). — *Darst.* Man löst 2.7-Dioxy-naphthalin in Natronlauge, fügt 1 Mol.-Gew. $NaNO_2$ hinzu, kühlt und säuert mit Salzsäure an (*Schultz, Tab.* No. 3). — Bräunlichgelbe Nadeln (C.) oder schwarze Krystalle (KAU., B.) (aus Alkohol). Färbt sich über 200° dunkler und schmilzt bei ca. 235° (C.); beginnt bei 230° bis 240° sich zu zersetzen (KAU., B.). Löst sich in Alkalicarbonaten mit roter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (L. & Co., D. R. P. 55204; *Frdl.* **2**, 225). — Liefert beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-dioxim (NIETZKI, KNAPP, *B.* **30**, 1119). Gibt, am besten in Form seines Zinksalzes, beim Kochen mit o-Phenylendiamin in Eisessig und roher Salzsäure 6-Oxy-ang.-naphthophenazin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3516) (U., H.). Färbt mit Eisen gebeizte Wolle grün (L. & Co., D. R. P. 55204, 58611; *Frdl.* **2**, 225; **3**, 806) und findet unter den Namen Dioxin und Gambin (*Schultz, Tab.* No. 3) Verwendung. — Zinksalz. Braunrotes Pulver (U., H.).

OH N N

7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-dioxim $C_{10}H_8O_3N_2 = HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot C:N\cdot OH\\ CH{=\!=}CH\end{matrix}$. *B.* Aus 7-Oxy-naphthochinon-(1.2) durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin (NIETZKI, KNAPP, *B.* **30**, 1124). Aus 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (N., K., *B.* **30**, 1119). — Hell orangefarbene Nädelchen (aus verd. Essigsäure). F: 195°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester. — Wird in Eisessigsuspension von Salpetersäure in der Kälte in ein Gemisch von „7.8-Dinitroso-x.x-dinitro-2-oxy-naphthalin" und „7.8-Dinitroso-x.x.x-trinitro-2-oxy-naphthalin" (s. u.), beim Erwärmen nur in letzteres übergeführt. Läßt sich mit Zinnchlorür und Salzsäure zu 2-Oxy-7.8-diamino-naphthalin reduzieren. Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge das Anhydrid $HO\cdot C_{10}H_5<\!\!<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\!\!>O$ (Syst. No. 4513).

„7.8-Dinitroso-x.x-dinitro-2-oxy-naphthalin", „7.8-Dinitroso-x.x-dinitro-naphthol-(2)" $C_{10}H_4O_7N_4 = O\cdot N:C_{10}H_3(NO_2)_2(OH):N\cdot O$ (?)[1]. *B.* Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) auf in Eisessig suspendiertes 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-dioxim in der Kälte, neben „7.8-Dinitroso-x.x.x-trinitro-2-oxy-naphthalin"; man trennt mittels der Kaliumsalze. Das Salz der Trinitroverbindung ist viel schwerer löslich als das der Dinitroverbindung (NIETZKI, KNAPP, *B.* **30**, 1122). — Gelbe verästelte Nadeln. F: 196°. — $KC_{10}H_3O_7N_4 + H_2O$. Rote Nädelchen. Ziemlich löslich in Wasser.

„7.8-Dinitroso-x.x.x-trinitro-2-oxy-naphthalin", „7.8-Dinitroso-x.x.x-trinitro-naphthol-(2)" $C_{10}H_3O_9N_5 = O\cdot N:C_{10}H_2(NO_2)_3(OH):N\cdot O$(?)[1]. *B.* Beim Erwärmen von in Eisessig suspendiertem 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-dioxim mit Salpetersäure (D: 1,4) (NIETZKI, KNAPP, *B.* **30**, 1120). — Gelbe Krystalle. F: 208° (verpufft bei etwas höherer Temperatur). — $KC_{10}H_2O_9N_5$. Orangegelbe Blättchen. Explodiert bei ca. 260° mit großer Heftigkeit. Sehr wenig löslich in Wasser.

„7.8-Dinitroso-x.x.x-trinitro-2-äthoxy-naphthalin" $C_{12}H_7O_9N_5 = O\cdot N:C_{10}H_2(NO_2)_3(O\cdot C_2H_5):N\cdot O$ (?)[1]. *B.* Aus dem Silbersalz des „7.8-Dinitroso-x.x.x-trinitro-2-oxy-naphthalins" und Äthyljodid (NIETZKI, KNAPP, *B.* **30**, 1121). — Hellgelbe Nadeln. F: 167°. Löslich in Benzol.

5. ***2-Oxy-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4-Oxy-naphthochinon-(1.2)*** $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot OH\\ CO\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO{-\!-}CO\\ C(OH):CH\end{matrix}$ (Naphthalinsäure). *B.* Aus 1.2.4-Trioxy-naphthalin beim Stehen der Lösung in Alkalilauge an der Luft (GRAEBE, LUDWIG, *A.* **154**, 325), ebenso beim Stehen in salzsaurer Lösung (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1316). Beim Stehen von α-Naphthochinon mit wäßr. Alkali an der Luft (KOWALSKI, *B.* **25**, 1659). Beim Lösen von 3.4-Dioxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) in verd. Natronlauge (ZINCKE, *B.* **25**, 1177). Beim Einleiten von Luft in eine alkal. Lösung von Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4') (Bd. VII, S. 901) (HOOKER, WALSH, *Soc.* **65**, 323; vgl. KORN, *B.* **17**, 3021).

[1]) Vgl. die Anm. Bd. VII, S. 719.

Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit Salzsäure beim Kochen (MARTIUS, GRIESS, *A.* **134**, 377) oder durch Lösen in warmer konz. Schwefelsäure und Fällen mit Wasser (GRAEBE, LUDWIG, *A.* **154**, 321). Aus 1.2-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) in alkal. Lösung durch Luftoxydation (BAYER & Co., D. R. P. 70867; *Frdl.* **3**, 503). Durch Behandeln von Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit konz. Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 100703; *C.* **1899** I, 766). Aus 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Syst. No. 1874) durch Erhitzen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure im Druckrohr auf 120° (GRAEBE, LUDWIG, *A.* **154**, 321) oder durch Kochen mit mäßig konz. Sodalösung (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1315). Beim Kochen von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) mit Natronlauge (LIEBERMANN, *B.* **14**, 1666; LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 82) oder besser mit Alkohol und Schwefelsäure (BALTZER, *B.* **14**, 1900). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) [4-Anilino-naphthochinon-(1.2)] (Syst. No. 1604) mit Eisessig auf 140—150° (ZINCKE, *B.* **14**, 1496). Bildet sich auch durch mehrstündiges Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) mit Alkohol, dem 10% Schwefelsäure zugesetzt sind (ZINCKE, *B.* **14**, 1496), leichter bei längerem Kochen mit Salzsäure oder besser beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Druckrohr auf 130° (LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 80). — *Darst.* Man läßt die Lösung von frisch aus seinem Triacetat dargestelltem 1.2.4-Trioxy-naphthalin in durch eingeworfenes Eis auf 0° gehaltene, überschüssige, schwefelsaure Dichromatlösung unter Umrühren eintropfen (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 347). Durch Oxydation von β-Naphthochinon mit überschüssigem H_2O_2 in alkal. Lösung (TEICHNER, WEIL, *B.* **38**, 3376).

Krystallisiert aus Eisessig bei vorsichtigem Abkühlen in roten Krystallen, bei schneller Abkühlung in gelben Nadeln (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 347). Schmilzt unter Zersetzung bei 190° (LIEBERMANN, *B.* **14**, 1666; LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 81). Sublimiert z. T. unzersetzt in rötlichgelben Nadeln (GRAEBE, LUDWIG, *A.* **154**, 322). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, leicht in Alkohol und Äther (GRAE., LU., *A.* **154**, 322). Ziemlich starke Säure; treibt aus Carbonaten CO_2 aus (GRAE., LU., *A.* **154**, 322). — Wird von Salpetersäure zu Phthalsäure und Oxalsäure oxydiert (MARTIUS, GRIESS, *A.* **134**, 378). Liefert beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure 1.2.4-Trioxy-naphthalin und beim Glühen mit Zinkstaub Naphthalin (GRAE., LU., *A.* **154**, 322). — Verhalten beim Erhitzen mit NH_3: LUDWIG, MAUTHNER, *J.* **1880**, 734. Liefert mit alkal. Hydroxylaminlösung 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1) (v. KOSTANECKI, *B.* **22**, 1343). Gibt beim Erwärmen mit Brom in Eisessig 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1066). Liefert in konz. Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1317). Beim Erhitzen von Oxynaphthochinon mit Acetaldehyd und Alkohol auf 100° im Druckrohr entsteht Äthyliden-bis-oxynaphthochinon

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\cdot C\cdot OH \quad HO\cdot C\cdot CO\\ CO\cdot \overset{\|}{C}-CH(CH_3)-\overset{\|}{C}\cdot CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$$ (Syst. No. 857) (HOOKER, CARNELL, *Soc.* **65**, 82).

Analog verläuft die Reaktion mit Benzaldehyd unter Bildung von Benzal-bis-oxynaphthochinon (Syst. No. 861) (ZINCKE, THELEN, *B.* **21**, 2203). Beim Erhitzen von Oxynaphthochinon mit Isovaleraldehyd in Alkohol bildet sich Isoamyliden-bis-oxynaphthochinon, das als Anhydrid $C_{25}H_{18}O_5$ (Syst. No. 2503) isoliert wurde (H., C.). Erhitzt man Oxynaphthochinon mit Isovaleraldehyd in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Salzsäure, so erhält man Isolapachol (S. 325) (H., *Soc.* **69**, 1356, 1362). Oxynaphthochinon gibt, mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure gelinde erwärmt, 2-Acetoxy-naphthochinon-(1.4) (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 347). Gibt beim Kochen mit essigsaurem Anilin und Eisessig 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (LIEBERMANN, *B.* **14**, 1666; LIEBERMANN, JACOBSON, *A.* **211**, 82). Erwärmt man gleichmolekulare Mengen von Oxynaphthochinonnatrium und einem o-Phenylendiaminsalz in Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure, so erhält man 9-Oxy-ang.-naphthophenazin (α-Naphtheurhodol) (Formel I) (Syst. No. 3516) (KEHRMANN, *B.* **23**, 2451, 2453). Beim Erwärmen von Oxynaphthochinon mit salzsaurem N-Benzyl-

I. HO· [Strukturformel mit N, N]

II. O· [Strukturformel mit N, N—$CH_2\cdot C_6H_5$]

o-phenylendiamin und Alkohol entsteht neben α-Naphtheurhodol Benzylrosindon (Formel II) (Syst. No. 3516) (KEH., TICHWINSKI, *A.* **290**, 297). Mit Benzoyl-o-phenylendiamin kondensiert sich Oxynaphthochinon beim Erhitzen mit 40%iger Essigsäure und etwas Alkohol auf 100° zu 2-[2-Benzoylamino-anilino]-naphthochinon-(1.4)(?) (Syst. No. 1874) (KEH., *B.* **28**, 356). Bei der Kondensation von Oxynaphthochinon mit o-Amino-phenol durch Erwärmen mit 80%iger Essigsäure bildet sich die Verbindung $C_{16}H_9O_2N$, der als Leukoprodukt das 9-Oxy-

ang.-β.α-naphthoxazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4228) entspricht (KEH., *B.* **28**, 354). Nimmt man diese Kondensation in alkoh. Lösung vor, so bildet sich daneben 2-[2-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4) (KEH., *B.* **28**, 354). Oxynaphthochinon verbindet sich mit Phenylhydrazin zu 1.3-Dioxy-4-benzolazo-naphthalin (Syst. No. 2129) (ZINCKE, THELEN, *B.* **17**, 1810; v. KOSTANECKI, *B.* **22**, 3165). Beim Versetzen einer schwach essigsauren Lösung von Oxynaphthochinonnatrium mit einer überschüssiges Natriumacetat enthaltenden Lösung von Benzoldiazoniumchlorid erhält man das 2-Phenylhydrazon des 1.2.3.4-Tetraoxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CO\cdot CO\end{matrix}$ (Syst. No. 1977) (KEH., GOLDENBERG, *B.* **30**, 2126). — Oxynaphthochinon färbt Wolle und Seide gelb (MARTIUS, GRIESS, *A.* **134**, 378).

Ammoniumsalz. Rote Krystallmasse. In Wasser leicht löslich (GRAEBE, LUDWIG, *A.* **154**, 323). — $AgC_{10}H_5O_3$. Zinnoberrote Nadeln (aus heißem Wasser) (G., L.). — Bariumsalz. Rote Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser (G., L.).

2-Methoxy-naphthochinon-(1.4) $C_{11}H_8O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot O\cdot CH_3\\ CO\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4) und Methyljodid in siedendem Alkohol (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1130). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146—147°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Benzol, Äther, heißem Alkohol, weniger in Wasser, unlöslich in Petroläther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb gefärbt.

2-Äthoxy-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_{10}O_3 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5\\ CO\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4) und Äthylbromid (BALTZER, *B.* **14**, 1900). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127° (B.). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäure und Anilin 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Syst. No. 1874) (ZINCKE, *B.* **14**, 1900 Anm. 3).

2-Acetoxy-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_8O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\\ CO\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure oder Chlorzink (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 347). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 130°.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. **4-Amino-naphthochinon-(1.2)** $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4<\begin{matrix}CO — C\cdot OH\\ C(:NH)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO — CO\\ C(NH_2):CH\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Syst. No. 1874) mit Wasser oder Alkohol (MARTIUS, GRIESS, *A.* **134**. 377). Besser durch Versetzen des salzsauren Salzes des 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imids-(4) mit Ammoniak bis zur alkal. Reaktion und Kochen (GRAEBE, LUDWIG, *A.* **154**, 318) neben 2-Amino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) (KEHRMANN, *B.* **27**, 3338, 3340 Anm.). — Gelblichrote Nadeln. Sublimiert nur zum geringen Teile unzersetzt (GRAEBE, L.). Leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in kochendem Wasser, unlöslich in Äther (GRAEBE, L.). Leicht löslich in kalter Alkalilauge (GRAEBE, L.). — Wird durch Reduktionsmittel, z. B. Zinn und Salzsäure in 1.2-Dioxy-4-amino-naphthalin übergeführt (GRAEBE, L.). Wird durch Kochen mit Salzsäure (M., GRIESS), durch kalte konz. Schwefelsäure oder durch Kochen mit Alkalilauge (GRAEBE, L.) in 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) verwandelt. Gibt beim Erwärmen mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Alkohol salzsaures 9-Amino-ang.-naphthophenazin (Formel I) (Syst. No. 3722) (KE., *B.* **23**, 2453). Bei der Kondensation mit salzsaurem o-Aminophenol in Alkohol entsteht das Farbsalz $C_{16}H_{11}ON_2Cl$, dem als Leukoverbindung das 9-Amino-ang.-β.α-naphthophenoxazin (Formel II) (Syst. No. 4347) entspricht; bei der Kondensation mit o-Amino-phenol in essigsaurer Lösung entsteht dagegen die Verbindung $C_{22}H_{14}O_2N_2$, der als Leukoverbindung das 9-[2-Oxy-anilino]-ang.-β.α-naphthophenoxazin (Formel III) (Syst. No. 4347) entspricht (KE., *B.* **28**, 355; **40**, 2078). Die Kondensation mit salzsaurem 3-Oxy-4-amino-toluol verläuft analog der mit salzsaurem o-Aminophenol (KE., *B.* **40**, 2081). Bei der Kondensation mit salzsaurem 2.5-Diamino-phenol entsteht das Farbsalz $C_{16}H_{12}ON_3Cl$, dem als Leukoverbindung das 2.9-Diamino-ang.-β.α-naphthophenoxazin (Formel IV) (Syst.



No. 4370) entspricht (KE., *B.* **38**, 3606). — $NaC_{10}H_6O_2N$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat (KRONFELD,

III. [Strukturformel: OH, ·HN·, NH, O]   IV. [Strukturformel: H_2N·, NH, O, ·NH_2]

B. **17**, 714). Gelbe Nadeln. — $AgC_{10}H_6O_2N$. *B.* Aus dem Natriumsalz in wäßr. Lösung mit $AgNO_3$ (KR.). Dunkelroter Niederschlag.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) bezw. **4-Acetamino-naphthochinon-(1.2)** $C_{12}H_9O_3N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}C\cdot OH\\ C(:N\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}CO\\ C(NH\cdot CO\cdot CH_3):CH\end{matrix}$. *B.* Aus 1.2-Dioxy-4-acetamino-naphthalin, gelöst in verd. Essigsäure, mit schwefelsaurer Natriumdichromatlösung (KEHRMANN, *B.* **27**, 3342). Man reduziert die Azofarbstoffe des 1-Oxy-4-acetamino-naphthalins mit salzsaurer Zinnchlorürlösung und oxydiert die Lösung des entstandenen 1-Oxy-2-amino-4-acetamino-naphthalins mit überschüssigem $FeCl_3$ (WITT, DEDICHEN, *B.* **29**, 2951). — Hellgranatrote Prismen (aus Alkohol) oder orangerote, goldschimmernde Nadeln (aus etwas verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 220° (W., D.); färbt sich bei 220° dunkler und ist gegen 260° zersetzt (K., *B.* **27**, 3342). Fast unlöslich in Benzol und kaltem Alkohol, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig (K., *B.* **27**, 3342). — Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol eine Verbindung $C_{12}H_{10}O_3N_2$ (s. u.) (K., *B.* **27**, 3343). Kondensiert sich mit o-Phenylendiamin in alkoh., mit Essigsäure angesäuerter Lösung zu 9-Acetamino-ang.-naphthophenazin (Formel V) (Syst. No. 3722) (K., *B.* **27**, 3342; W., D.). Durch Kondensation von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) mit salzsaurem N-Benzyl-o-phenylen-

V. [Strukturformel: $CH_3\cdot CO\cdot HN\cdot$, N, N]   VI. [Strukturformel: $CH_3\cdot CO\cdot HN\cdot$, N, N, Cl, $CH_2\cdot C_6H_5$]

diamin in alkoh. Lösung erhält man 9-Acetamino-ang.-naphthophenazin und 9-Acetamino-ang.-naphthophenazin-11-chlorbenzylat (Formel VI), aus denen man durch Kochen mit verd. Schwefelsäure die Acetylgruppen abspalten kann (K., TICHWINSKI, *A.* **290**, 294). Mit salzsaurem 1-Amino-2-anilino-naphthalin vereinigt sich 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acet-

VII. [Strukturformel: $CH_3\cdot CO\cdot HN\cdot$, N, N, Cl, C_6H_5]   VIII. [Strukturformel: $CH_3\cdot CO\cdot HN\cdot$, Cl, C_6H_5, N, N]

imid-(4) zu Acetamino-symm.-diang.-dinaphthazin-chlorphenylat (Formel VII) und Acetamino-asymm.-diang.-dinaphthazin-chlorphenylat (Formel VIII) (Syst. No. 3725) (K., SUTHERST, *B.* **32**, 939, 944). 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) liefert bei der Kondensation mit salzsaurem o-Amino-phenol in Methylalkohol das Farbsalz $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl$, dem als Leukoverbindung das Acetamino-ang.-$\alpha.\beta$-naphthophenoxazin nebenstehender Formel (Syst. No. 4347) entspricht; bei der Kondensation mit o-Amino-phenol in Abwesenheit von Säure entsteht die Pseudobase dieses Farbstoffs (K., *B.* **40**, 2084).

[Strukturformel: $CH_3\cdot CO\cdot HN\cdot$, O, NH]

Verbindung $C_{12}H_{10}O_3N_2$ (Oxim?). *B.* Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) bei längerem Stehenlassen mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Suspension (KEHRMANN, *B.* **27**, 3343). — Gelbe Nadeln, die beim Trocknen rot werden. Zersetzt sich zwischen 195° und 200°.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-diimid bezw. **4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(1)** $C_{10}H_8ON_2 = C_6H_4<\begin{matrix}C(:NH)\cdot C\cdot OH\\ C(:NH)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(:NH)\cdot CO\\ C(NH_2):CH\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Luft in die mit wenig überschüssigem Ammoniumcarbonat versetzte wäßr. Lösung von salzsaurem 2-Oxy-1.4-diamino-naphthalin (KEHRMANN, HERTZ, *B.* **29**, 1417). — Gelbbraune Nadeln — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure wird 2-Oxy-1.4-diamino-naphthalin zurückgebildet. Zerfällt schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol, wie auch mit verd. Salzsäure in 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) und NH_3.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **4-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)** bezw. **4-Nitroso-1.3-dioxy-naphthalin, Nitrosonaphthoresorcin** $C_{10}H_7O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot C\cdot OH \\ CO\text{———}CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot CO \\ C(OH)\text{===}CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(NO):C\cdot OH \\ C(OH):CH\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von (1 Mol.-Gew.) 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) in (2 Mol.-Gew.) verd. Natronlauge mit einer Lösung von (1 Mol.-Gew.) salzsaurem Hydroxylamin (v. KOSTANECKI, *B.* **22**, 1343). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 180° unter Gasentwicklung. Unlöslich in Äther, so gut wie unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol; sehr leicht löslich in Alkalien und Soda. Färbt gebeizte Stoffe.

2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **4-Nitroso-1-oxy-2-methoxy-naphthalin** $C_{11}H_9O_3N$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{———}C\cdot O\cdot CH_3 \\ C(:N\cdot OH)\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(OH):C\cdot O\cdot CH_3 \\ C(NO):CH\end{matrix}$. *B.* Aus 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4) durch Oximierung (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1130). Aus 2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-[carbomethoxy-cyanmethid]-(4) durch salzsaures oder schwefelsaures Hydroxylamin und Natriumacetat in siedendem Alkohol (S., B., Z.). — Schiefabgeschnittene, gelblich weiße oder gelbe Säulen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 228° unter Zersetzung. Leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol, sonst unlöslich oder fast unlöslich. Die Lösung in Alkalien ist gelb, in konz. Schwefelsäure gelbbraun gefärbt.

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-oxim-(1) bezw. **4-Amino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)** bezw. **1-Nitroso-2-oxy-4-amino-naphthalin** $C_{10}H_8O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot C\cdot OH \\ C(:NH)\text{—}CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot CO \\ C(NH_2)\text{==}CH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}C(NO):C\cdot OH \\ C(NH_2):CH\end{matrix}$. Existiert in 2 Formen. Zur Konstitution derselben vgl. KEHRMANN, MATIS, *B.* **31**, 2417. — *B.* Beim Ansäuern der mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin versetzten Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) in überschüssiger, kalter verd. Natronlauge mit verd. Essigsäure scheiden sich ziegelrote Nädelchen der α-Form aus; erhitzt man dagegen die angesäuerte Lösung zum Sieden, so scheiden sich gelbe Nädelchen der β-Form aus (KEHRMANN, HERTZ, *B.* **29**, 1416). — Die β-Form krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln und schmilzt unter Zersetzung gegen 200°. Sie löst sich sehr langsam in kalter verd. Natronlauge mit gelber Farbe und geht beim Ansäuern der Lösung mit verd. Essigsäure in die α-Form über, die sich spielend in kalter verd. Natronlauge löst. Die α-Form läßt sich schon durch Kochen mit Wasser in die β-Form umwandeln. — Beim Erwärmen mit $SnCl_2$ + HCl in alkoh. Suspension entsteht 2-Oxy-1.4-diamino-naphthalin.

2-Methoxy-naphthochinon-(1.4)-semicarbazon-(4) $C_{12}H_{11}O_3N_3$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{————}C\cdot O\cdot CH_3 \\ C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH\end{matrix}$. Goldgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 237—238°; leicht löslich in heißem Eisessig, heißem Alkohol und Aceton, sonst unlöslich; löslich in alkoh. Alkalien mit rosaroter, in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I. 1130).

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. **3-Chlor-4-oxy-naphthochinon-(1.2)** $C_{10}H_5O_3Cl$ = $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot OH \\ CO\cdot CCl\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{—}CO \\ C(OH):CCl\end{matrix}$ (Chlornaphthalinsäure). *B.* Beim Erwärmen von 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-oxo-naphthalin-tetrahydrid (Bd. VII, S. 370) mit verd. Alkohol und überschüssiger Natronlauge (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1045). Aus 1.1.3.4-Tetrachlor-2-oxo-naphthalin-tetrahydrid (Bd. VII, S. 371) bei Behandlung mit mäßig konz. Natronlauge (Z., K., *B.* **21**, 3552). Aus 3.4-Dibrom-2-oxo-1-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 701) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure in Eisessig (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* **257**, 153). Aus 3-Chlor-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 720) mit verd. Alkalilauge (Z., *B.* **19**, 2498). Aus 3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 721) beim Kochen mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure in Eisessiglösung (Z., SCH., *A.* **257**, 142, 143). Aus 3-Brom-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 722) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure in Eisessig (Z., SCH., *A.* **257**, 153). Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) mit kochender Natronlauge (GRAEBE, *A.* **149**, 5) oder besser durch Zusatz von konz. Kalilauge zur alkoh. Lösung (GRAEBE, *A.* **149**, 14). Entsteht deshalb auch aus rohem [α-Chlor-naphthalin]-tetrachlorid (Bd. V, S. 493) durch Kochen mit Salpetersäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Alkalilauge (P. DEPOUILLY, E. DEPOUILLY, *Bl.* [2] **4**, 10; *J.* **1865**, 399; vgl. LAURENT, *A. ch.* [2] **74**, 27; *A.* **35**, 293). Aus 3-Chlor-3-brom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 867) durch Kochen mit Wasser (Z., GERLAND, *B.* **20**, 3227). Beim Einleiten von HCl in die alkoh. oder methylalkoholische Lösung von 3.3-Dibrom-

1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 868) (Z., GE., *B.* **20**, 3221). Aus 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(1) durch Behandlung mit Natronlauge oder CaO, durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Eisessiglösung (Z., SCH., *A.* **257**, 144) oder bei andauerndem Kochen mit Salzsäure (Z., *B.* **19**, 2499). Aus Brom-oxy-naphthochinon durch Kochen mit konz. Salzsäure (ZINCKE, *B.* **20**, 3224 Anm.) oder durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung (Z., GE., *B.* **20**, 3224). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (Z., GE., *B.* **20**, 3222; vgl. GR.). Sublimierbar (P. D., E. D.). Destilliert unzersetzt (L.). Schwer löslich in kaltem Wasser, mehr in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol (P. D., E. D.). Löst sich in konz. Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder ausgefällt (L.). Starke Säure; zersetzt Alkaliacetate (P. D., E. D.). — Liefert beim Glühen mit Natronkalk Benzol (GR.). Das Kalium- und Bariumsalz geben beim Glühen Phthalsäureanhydrid (GR.). 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) gibt bei der Reduktion z. B. mit Natriumamalgam ein farbloses Produkt, das sich leicht wieder zu Chlor-oxy-naphthochinon oxydiert (GR.). Liefert beim Einleiten von Chlor in die essigsaure Lösung 3.3-Dichlor-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 867) (Z., GE., *B.* **20**, 3226). Gibt, in 10%iger Sodalösung mit Chlor behandelt, 2.2-Dichlor-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1411) (Z., GE., *B.* **21**, 2382). Erhitzen mit 3 Mol.-Gew. PCl_5 liefert 1.2.3.4.5-Pentachlor-naphthalin (Bd. V, S. 546) (GR.). Gibt mit Brom in kaltem Eisessig 3-Chlor-3-brom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 867) (Z., GE., *B.* **20**, 3226). Liefert, in 10%iger Sodalösung mit Brom behandelt, 2-Chlor-2-brom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1411) (Z., GE., *B.* **21**, 2382, 2385). Gibt mit 1 Mol. Anilin ein Additionsprodukt (s. bei Anilin, Syst. No. 1598) (Z., GE., *B.* **20**, 3222, 3223). — Färbt Wolle ohne Beize intensiv rot (P. D., E. D.). — Salze: L.; P. D., E. D. $KC_{10}H_4O_3Cl$ (bei 100°). Rote Nadeln (L.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (GR.). — $Ba(C_{10}H_4O_3Cl)_2 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, reichlicher in heißem Wasser (GR.). Verliert bei 100° das Krystallwasser und wird orangerot (L.).

3-Chlor-2-äthoxy-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_9O_3Cl = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \atop CO\cdot CCl}\rangle$. Existiert in 2 Formen, die bei 96—97° und 149—150° schmelzen (ZINCKE, KEGEL, *B.* **21**, 1043 Anm.). — Gibt mit Anilin 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4).

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(1) bezw. **3-Chlor-4-oxy-naphthochinon-(1.2)-imid-(1)** $C_{10}H_6O_2NCl = C_6H_4\langle{C(:NH)\cdot C\cdot OH \atop CO\text{——}CCl}\rangle$ bezw. $C_6H_4\langle{C(:NH)\cdot CO \atop C(OH)=CCl}\rangle$. *B.* Beim Erhitzen einer eisessigsauren Lösung von 3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) mit konz. Schwefelsäure auf 80—90° (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* **257**, 145). — Braunrote Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 179—180°. Schwer löslich in Äther und Benzin, leichter in Benzol. Löst sich ohne Zersetzung in kalter Sodalösung. Zerfällt beim Erhitzen mit Soda oder Natronlauge, beim Verreiben mit CaO, beim Kochen mit Salzsäure oder Eisessig-Schwefelsäure in NH_3 und Chlor-oxy-naphthochinon.

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. **3-Chlor-4-amino-naphthochinon-(1.2)** $C_{10}H_6O_2NCl = C_6H_4\langle{CO\text{——}C\cdot OH \atop C(:NH)\cdot CCl}\rangle$ bezw. $C_6H_4\langle{CO\text{——}CO \atop C(NH_2):CCl}\rangle$. *B.* Beim Versetzen einer heißen alkoh. Lösung von 3-Chlor-naphthochinon-(1.2) oder 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) mit alkoh. Ammoniak (ZINCKE, *B.* **19**, 2499). — Dunkle, metallglänzende Blätter. F: ca. 260°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in verd. Natronlauge mit violetter Farbe. — Liefert bei längerem Kochen mit Salzsäure Chlor-oxy-naphthochinon.

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-methylimid-(4) bezw. **3-Chlor-4-methylamino-naphthochinon-(1.2)** $C_{11}H_8O_2NCl = C_6H_4\langle{CO\text{——}C\cdot OH \atop C(:N\cdot CH_3)\cdot CCl}\rangle$ bezw. $C_6H_4\langle{CO\text{——}CO \atop C(NH\cdot CH_3):CCl}\rangle$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Methylamin auf 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) oder 3.3.4-Trichlor-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (ZINCKE, FRÖLICH, *B.* **20**, 2893). — Intensiv rote, metallglänzende Schuppen. F: 200°. Löslich in Alkalien.

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **3-Chlor-4-oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)** bezw. **2-Chlor-4-nitroso-1.3-dioxy-naphthalin, Chlornitrosonaphthoresorcin** $C_{10}H_6O_3NCl = C_6H_4\langle{C(:N\cdot OH)\cdot C\cdot OH \atop CO\text{——}CCl}\rangle$ bezw. $C_6H_4\langle{C(:N\cdot OH)\cdot CO \atop C(OH)=CCl}\rangle$ bezw. $C_6H_4\langle{C(NO):C\cdot OH \atop C(OH):CCl}\rangle$. *B.* Aus Chlor-oxy-naphthochinon, gelöst in Alkali, und salzsaurem Hydroxylamin (v. KOSTANECKI, *B.* **22**, 1344). Beim Erwärmen einer Lösung von

3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) in konz. Schwefelsäure (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* **257**, 148). — Goldgelbe Nadeln (aus Essigsäure oder verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 178° (v. K.). Schmilzt unter Zersetzung bei 187—188° (Z., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Benzin (Z., SCH.). Löst sich in Soda (Z., SCH.). Färbt gebeizte Stoffe (v. K.).

6-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. **6-Chlor-4-oxy-naphthochinon-(1.2)** $C_{10}H_5O_3Cl = C_6H_3Cl\langle{}^{CO\cdot C\cdot OH}_{CO\cdot CH}$ bezw. $C_6H_3Cl\langle{}^{CO—CO}_{C(OH):CH}$. *B.* Durch Kochen von 2.6-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit alkoh. Alkali (CLAUS, MÜLLER, *B.* **18**, 3074). — Hellgelbe Nadeln. F: 205°. Sublimiert unzersetzt. Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. — $Cu(C_{10}H_4O_3Cl)_2$. Zinnoberroter Niederschlag. — $AgC_{10}H_4O_3Cl$. Braunroter pulveriger Niederschlag. — $Pb(C_{10}H_4O_3Cl)_2$. Gelbroter Niederschlag.

5.6.7.8-Tetrachlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. **5.6.7.8-Tetrachlor-4-oxy-naphthochinon-(1.2)** $C_{10}H_2O_3Cl_4 = C_6Cl_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot OH}_{CO\cdot CH}$ bezw. $C_6Cl_4\langle{}^{CO—CO}_{C(OH):CH}$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5.6.7.8-Pentachlor-naphthochinon-(1.4) mit alkoh. Kalilauge (CLAUS, WENZLIK, *B.* **19**, 1168). — Sublimiert in gelben Nadeln. F: 265°. — $AgC_{10}HO_3Cl_4$. Roter Niederschlag.

3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. **3-Brom-4-oxy-naphthochinon-(1.2)** $C_{10}H_5O_3Br = C_6H_4\langle{}^{CO\cdot C\cdot OH}_{CO\cdot CBr}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{CO—CO}_{C(OH):CBr}$ (Bromnaphthalinsäure). *B.* Aus 3.4-Dibrom-2-oxo-1-oximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 701) durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Eisessiglösung (ZINCKE, SCHMUNK, *A.* **257**, 154). Beim Behandeln von 3-Brom-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 721) mit kalter verd. Alkalilauge (Z., *B.* **19**, 2495). Aus 3-Brom-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Eisessiglösung (Z., SCHMUNK, *A.* **257**, 154). Aus 2-Brom-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) beim Stehen mit Kalilauge, zweckmäßig unter Zusatz von Alkohol (Z., SCHMIDT, *B.* **27**, 2758). Aus 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) mit wäßr.-alkoh. Kalilauge (O. MILLER, Ж. **16**, 421; *B.* **17** Ref. 356), warmer Natronlauge oder siedender Sodalösung (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1066) oder durch Einw. von konz. alkoh. Natriumäthylatlösung in Benzol (LIEBERMANN, *B.* **32**, 263). Aus dem Hydrat des 3.3-Dibrom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 868), beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser, verd. Alkohol, verd. Essigsäure oder mit Benzol (Z., GERLAND, *B.* **20**, 3220). Beim Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit Essigsäure und Brom unter Zusatz von Jod (D., ME.). Aus 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) durch Kochen mit konz. Salzsäure, weniger gut durch Behandlung mit alkoh. Kalilauge (Z., G., *B.* **20**, 1515). Durch Kochen von 3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) durch Kochen mit verd. Alkalilauge (Z., G., *B.* **20**, 1515). Aus 3-Brom-2-anilino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) mit siedender wäßr. Kalilauge (O. M.; LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* **32**, 2100) oder warmer verd. Schwefelsäure (O. M.). Beim Kochen von 3-Brom-2-[4-brom-anilino]-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1874) mit verd. Natronlauge oder mit Alkohol und Schwefelsäure (BALTZER, *B.* **14**, 1901). — Gelbe Nadeln oder Schuppen (aus wäßr. Alkohol). F: 196,5° (D., ME.), 198° (L.). Sublimiert unter starker Zersetzung (D., ME.). Kaum löslich in Wasser, wenig löslich in Äther und Benzol, leicht in kochendem Alkohol (D., ME.). Leicht löslich in Alkalilauge, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit roter Farbe (D., ME.). — Liefert bei der Oxydation mit HNO_3 Phthalsäure (D., ME.). Wird durch Behandlung mit Chlor in Eisessiglösung in 3-Chlor-3-brom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) übergeführt (Z., G., *B.* **20**, 3226). Gibt, in 10%iger Sodalösung mit Chlor behandelt, 2-Chlor-2-brom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) (Z., G., *B.* **21**, 2382, 2385). Liefert mit Brom in Eisessiglösung 3.3-Dibrom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Z., G., *B.* **20**, 3220). Tropft man zur Lösung in überschüssiger 10%iger Sodalösung Brom, so entsteht 2.2-Dibrom-1-oxy-3-oxo-hydrinden-carbonsäure-(1) (Z., G., *B.* **21**, 2382, 2386). Wandelt sich beim Kochen mit Salzsäure (ZINCKE, *B.* **20**, 3224 Anm.) oder auch beim Behandeln mit Alkohol und Chlorwasserstoff in Chlor-oxy-naphthochinon um (Z., G., *B.* **20**, 3224). Gibt mit 1 Mol. Anilin ein Additionsprodukt (Syst. No. 1598) (BALTZER, *B.* **14**, 1902; vgl. Z., G., *B.* **20**, 3223). — $KC_{10}H_4O_3Br + 4H_2O$. Dunkelrote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (D., ME.). — $AgC_{10}H_4O_3Br$. Kirschroter körniger Niederschlag (D., ME.). — $Ba(C_{10}H_4O_3Br)_2$. Orangefarbene Nädelchen. Löslich in 1464 Tln. Wasser bei 13° (D., ME.). — $Ba(C_{10}H_4O_3Br)_2 + 3H_2O$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag (O. M.). — $Ba(C_{10}H_4O_3Br)_2 + 4H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). Wird durch 20-stdg. Erhitzen auf 160—165° wasserfrei, erscheint dann rot und ist sehr hygroskopisch (L., SCHL.).

3-Brom-2-äthoxy-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_9O_3Br = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \atop CO\cdot CBr}\rangle$. *B.* Durch Einw. von konz. alkoh. Natriumäthylatlösung auf 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) in Benzol, neben 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (LIEBERMANN, *B.* **32**. 263) — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. — Liefert mit Natriummalonester den Brom-naphthochinon-malonester $C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2 \atop CO\cdot CBr}\rangle$.

3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bezw. **3-Brom-4-amino-naphthochinon-(1.2)** $C_{10}H_6O_2NBr = C_6H_4\langle{CO\text{——}C\cdot OH \atop C(:NH)\cdot CBr}\rangle$ bezw. $C_6H_4\langle{CO\text{——}CO \atop C(NH_2):CBr}\rangle$. *B.* Aus 3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) durch Kochen mit verd. Natronlauge. Man setzt von Zeit zu Zeit Alkohol hinzu, läßt absetzen, dekantiert und kocht den Rückstand aufs neue mit verd. Natronlauge. Die alkal. Lösungen werden durch Salzsäure gefällt (ZINCKE, GERLAND, *B.* **20**, 1514). Entsteht auch aus 3-Brom-naphthochinon-(1.2) und NH_3 (Z., G.). — Tiefbraunrote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 265°. Schwer löslich. Bildet mit Basen Salze. — Brom erzeugt die Verbindung $CBr_3\cdot C(:NH)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO_2H$ und $\beta.\beta$-Dibrom-$\alpha.\gamma$-diketo-hydrinden. Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Ammoniak und Brom-oxy-naphthochinon. — Das Acetylderivat bildet rote Nadeln, die bei 270° schmelzen.

3-Jod-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. **3-Jod-4-oxy-naphthochinon-(1.2)** $C_{10}H_5O_3I = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot OH \atop CO\cdot CI}\rangle$ bezw. $C_6H_4\langle{CO\text{——}CO \atop C(OH):CI}\rangle$ (Jodnaphthalinsäure). *B.* Bei allmählichem Eintragen der theoretischen Mengen von Natriumjodid und Natriumjodat, gelöst in Wasser, in die bei 50° gesättigte und mit verd. Schwefelsäure versetzte Lösung von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) in Eisessig (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* **28**, 345). — Gelbbraune Prismen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 170° unter Zersetzung (K., M.). Gut löslich in Alkohol, Äther und Eisessig mit goldgelber Farbe (K., M.). Die Lösung in verd. Alkalilauge ist blutrot (K., M.). — Mit $SnCl_2$ und HCl in alkoh. Lösung entsteht 1.2.4-Trioxy-naphthalin (K., M.). Gibt beim Kochen mit Anilin in alkoh. oder essigsaurer Lösung 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)

I. HO· [Formel I] II. O· [Formel II] C_6H_5 III. [Formel III] $\cdot NH\cdot C_6H_5$ $\cdot NH_2$ C_6H_5 I

(K., M.). Beim Kochen mit überschüssigem o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung bildet sich 9-Oxy-ang.-naphthophenazin (α-Naphtheurhodol, Formel I) (Syst. No. 3516) neben 2.3-Diamino-phenazin (K., M.). Mit 2-Amino-diphenylamin kondensiert sich Jod-oxy-naphthochinon zu Rosindon $C_{22}H_{14}ON_2$ (Formel II) (Syst. No. 3516) (K., M.); daneben entsteht jodwasserstoffsaures Anilinoaposafranin (Formel III) (Syst. No. 3745) (K., M.; vgl. O. FISCHER, DISCHINGER, *B.* **29**, 1602). — $NaC_{10}H_4O_3I$ (bei 100°). Dunkelrote Aggregate (K., M.). — $AgC_{10}H_4O_3I$. Zinnoberrotes krystallinisches Pulver (K., M.).

3-Jod-2-methoxy-naphthochinon-(1.4) $C_{11}H_7O_3I = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot O\cdot CH_3 \atop CO\cdot CI}\rangle$. *B.* Aus dem Silbersalz des Jod-oxy-naphthochinons mit Methyljodid bei 100° (KEHRMANN, MASCIONI, *B.* **28**, 347). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw. — Liefert mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung 3-Jod-1.4-dioxy-2-methoxy-naphthalin, das als Diacetat isoliert wurde.

3-Jod-2-äthoxy-naphthochinon-(1.4) $C_{12}H_9O_3I = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot O\cdot C_2H_5 \atop CO\cdot CI}\rangle$. *B.* Aus dem Silbersalz des 3-Jod-2-oxy-naphthochinons-(1.4) mit Äthyljodid bei 100° (K., M., *B.* **28**, 347). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw. F: 128—129°.

3-Jod-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **3-Jod-4-oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)** bezw. **2-Jod-4-nitroso-1.3-dioxy-naphthalin, Jodnitrosonaphthoresorcin** $C_{10}H_6O_3NI = C_6H_4\langle{C(:N\cdot OH)\cdot C\cdot OH \atop CO\text{———}CI}\rangle$ bezw. $C_6H_4\langle{C(:N\cdot OH)\cdot CO \atop C(OH)\text{===}CI}\rangle$ bezw. $C_6H_4\langle{C(NO):C\cdot OH \atop C(OH):CI}\rangle$. *B.* Aus Jod-oxy-naphthochinon mit alkal. Hydroxylaminlösung (K., M., *B.* **28**, 351). — Gelbe Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 160°,

ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, wenig in Benzol und Ligroin. — Liefert, in Alkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, 1.3-Dioxy-4-amino-naphthalin.

3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bezw. **3-Nitro-4-oxy-naphthochinon-(1.2)** $C_{10}H_5O_5N = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot OH\\ CO\cdot C\cdot NO_2\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO——CO\\ C(OH)\cdot C\cdot NO_2\end{matrix}$ (Nitronaphthalinsäure). *B.* Die Lösung von 1 Tl. 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) in 10 Tln. konz. Schwefelsäure wird unter guter Kühlung mit der theoretischen Menge rauchender Salpetersäure versetzt. Nach 48 Stdn. gießt man auf Schnee oder Eis (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1317). Beim Erwärmen von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit (3 Mol.-Gew.) Natriumnitrit, gelöst in wäßr. Alkohol (KEHRMANN, *B.* **21**, 1780; K., WEICHARDT, *J. pr.* [2] **40**, 180). — *Darst.* Man löst 1 Tl. des Kaliumsalzes der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1573) in konz. Schwefelsäure und versetzt mit einer Mischung von 3 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. konz. Salpetersäure, die Temperatur unter 50° haltend (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 100611; *Frdl.* **5**, 175). Man trägt 1 Tl. 2-Oxy-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) in 8 Tle. eines Gemisches gleicher Volume konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure ein, die Temperatur unter 50° haltend (A.-G. f. A., D. R. P. 100611; *Frdl.* **5**, 175). — Hellgelbe Blättchen (aus Chloroform). Schmilzt unter Zersetzung bei 157° (D., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, wenig in kaltem Chloroform, Ligroin, Benzol (D., M.). — Wird von verd. Salpetersäure sehr leicht zu Phthalsäure oxydiert (D., M.). Wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung zunächst zu 3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1878) reduziert (D., M.), dann zu 1.2.4-Trioxy-3-amino-naphthalin (K.; K., W.). Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser in Blausäure, Phthalsäure und amorphe Produkte (D., M.). Durch Einw. auf Phenylhydrazinsulfonsäure entsteht ein gelber Farbstoff (A.-G. f. A., D. R. P. 102071; *C.* **1899** I, 1231). — $NH_4C_{10}H_4O_5N$. Goldgelbe Prismen (K., W.). — $NaC_{10}H_4O_5N + H_2O$. Gelbe Nadeln (K., W.). — $KC_{10}H_4O_5N + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem und in Alkohol (D., M.). — $AgC_{10}H_4O_5N$. Dunkelgelbe bis hellbraune Spieße. Leicht löslich in heißem Wasser (D., M.). — $Ba(C_{10}H_4O_5N)_2$. Orangerote Schuppen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (D., M.). — $Pb(C_{10}H_4O_5N)_2 + H_2O$. Scheidet sich aus heißen Lösungen in kurzen roten Prismen ab (D., M.). — $Pb(C_{10}H_4O_5N)_2 + 4^1/_2 H_2O$. Krystallisiert aus stark eingedampften Mutterlaugen des vorhergehenden Salzes bei niedrigerer Temperatur in langen, feinen, goldgelben Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen (D., M.).

6. ***5-Oxy-naphthochinon-(1.4), Juglon, Nucin*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot CH\\ CO\cdot CH\end{matrix}$ (vgl. No. 7). *V.* Ist nach BRISSEMORET, COMBES (*C. r.* **141**, 838) in allen grünen Organen des Nußbaums präformiert (vgl. REISCHAUER, VOGEL, *J.* **1856**, 693; **1858**, 533; R., *B.* **10**, 1542), entsteht aber nach MYLIUS (*B.* **17**, 2411) erst bei der Verarbeitung durch Oxydation des primär vorhandenen α-Hydrojuglons (1.4.5-Trioxy-naphthalin). Weit verbreitet in der Familie der Juglandeen (BRI., CO., *C. r.* **141**, 838). — Bei eintägigem Stehen von 1.5-Dioxy-naphthalin mit Chromsäuregemisch (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **20**, 939). Aus 1.8-Dioxy-naphthalin mit Chromsäuregemisch (ERDMANN, *A.* **247**, 358). Aus α-Hydrojuglon (Bd. VI, S. 1134) durch $FeCl_3$ oder Bromwasser (MY., *B.* **17**, 2412) sowie beim Stehen der alkal. Lösung an der Luft (MY., *B.* **18**, 2568). Aus β-Hydrojuglon (Bd. VI, S. 1134) durch Kochen seiner alkoh. Lösung mit saurer $FeCl_3$-Lösung (nach vorhergegangener Bildung von α-Hydrojuglon) (MY., *B.* **18**, 2571). Aus α-Naphthochinon und Diacetylsalpetersäure in der Wärme (A. PICTET, v. KRIJANOWSKI, *C.* **1903** II, 1109). Man kombiniert 1-Oxy-8-amino-naphthalin mit 1 Mol. diazotierter Sulfanilsäure, reduziert den gebildeten Azofarbstoff mit Zn und HCl und oxydiert das Reduktionsprodukt mit $FeCl_3$ (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M.* **23**, 517). — *Darst.* Man extrahiert frische Walnußschalen sofort nach dem Ablösen mit Äther, destilliert den Äther ab, nimmt den Rückstand sofort in Benzol auf, destilliert das Benzol wieder ab und erschöpft den Rückstand mit einem Gemisch aus 100 g Nickelacetat, 10 g $CaCO_3$ und 1000 ccm Wasser, wodurch das Juglon in Form seiner Nickelverbindung mit violettroter Farbe gelöst wird. Diese wäßr. Juglonlösung versetzt man mit 10%iger Essigsäure, bis die Farbe der Flüssigkeit in Grün übergegangen ist und schüttelt das in Freiheit gesetzte Juglon mit Äther oder Chloroform aus. — Nicht frische Schalen erschöpft man nach dem Zerkleinern mit Äther, entfernt letzteren durch Destillation, nimmt den Rückstand in Benzol auf, destilliert das Lösungsmittel ab, löst den Rückstand wiederum in Äther und behandelt die äther. Lösung so lange mit einem Gemisch aus 10 g Kaliumchromat, 13 g Schwefelsäuremonohydrat und 500 ccm Wasser, bis die grüne Farbe einer rotgelben Platz gemacht hat. Man dekantiert die äther. Lösung, wäscht jede Spur von Chromsalz mit Wasser aus, destilliert den Äther ab und reinigt das Juglon wie oben mittels Nickelacetatlösung (COMBES, *Bl.* [4] **1**, 806). — Man digeriert je 4 kg trockne reife Walnußschalen 24 Stdn. lang mit je 3 kg Äther

in der Kälte, schüttelt die äther. Lösung mit Chromsäurelösung (10 g $K_2Cr_2O_7$, 13 g H_2SO_4, 500 g Wasser), verdunstet dann die äther. Lösung und kocht den Rückstand wiederholt mit kleinen Mengen Äther aus. Das Juglon wird dann in nicht zu wenig Chloroform gelöst, die Lösung mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt und nach dem Filtrieren verdunstet (BE., SE., *B.* **18**, 204).

Gelbrote Nadeln oder Prismen (aus Chloroform, Benzol oder aus mit etwas Salpetersäure versetztem Eisessig). Erweicht bei 144—150° und schmilzt bei 153—154° (BE., SE., *B.* **18**, 205). F: 154° (A. P., v. K.; C.). Etwas mit Wasserdämpfen flüchtig; sublimiert nicht unzersetzt (BE., SE., *B.* **18**, 204). Unlöslich in Wasser (R., V., *J.* **1856**, 693), sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Eisessig, ziemlich wenig in kaltem Alkohol, Äther und besonders in Ligroin (BE., SE., *B.* **18**, 204). Löst sich in sehr verd. Natronlauge mit Purpurfarbe, die bald braun wird (BE., SE., *B.* **18**, 205). Löst sich unzersetzt in kalter rauchender Salpetersäure (MY., *B.* **18**, 473). Löst sich unzersetzt in kalter konz. Schwefelsäure mit intensiv blutroter Farbe (BE., SE., *B.* **18**, 205). — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft zu 2.5- oder 2.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4) (Oxyjuglon) (MY., *B.* **18**, 469). Wird von $KMnO_4$ fast völlig verbrannt (MY., *B.* **17**, 2414; BE., SE., *B.* **18**, 210). Wird von alkal. Wasserstoffsuperoxyd zu 3-Oxy-phthalsäure (Syst. No. 1140) oxydiert (BE., SE., *B.* **20**, 937). Beim Kochen mit verd. Salpetersäure (D: 1,15) entsteht Dinitro-3-oxy-phthalsäure (Juglonsäure) (BE., SE., *B.* **18**, 210; **19**, 164). Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Naphthalin (BE., *B.* **17**, 1946). Juglon geht durch Reduktion in α-Hydrojuglon über (MY., *B.* **17**, 2413). Verbindet sich mit 1 und 2 Mol. Hydroxylamin zu einem Monoxim bezw. Dioxim (BE., SE., *B.* **18**, 207, 209). Beim Kochen von Juglon mit Wasser entsteht ein grünbraunes Pulver $C_{20}H_{10}O_7$ (?), das in Wasser und in fast allen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist, sich aber in Alkalien mit tiefvioletter Farbe löst (MY., *B.* **18**, 474). Mit Dimethylamin vereinigt sich Juglon zu 5-Oxy-2 oder 3-dimethylamino-naphthochinon-(1.4) (Syst. No. 1878) (MY., *B.* **18**, 464), mit Anilin zu der entsprechenden Anilinoverbindung (MY., *B.* **18**, 472). Liefert auf Wolle bräunlichgelbe Aluminium-, Chrom- und Eisen-Lacke, auf Baumwolle einen rosafarbenen Aluminium-Lack (MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1353). — Die Lösungen von Juglon färben die Haut langsam tief gelbbraun (BE., SE., *B.* **18**, 205). Juglon hat purgierende Wirkung (BR., C.).

$Cu(C_{10}H_5O_3)_2$. *B.* Durch Versetzen einer alkoh. Juglonlösung mit Kupferacetat (REISCHAUER, *B.* **10**, 1546). Dunkelviolette mikroskopische Prismen. Fast unlöslich in Wasser (MY., *B.* **18**, 464).

Acetat $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_5O_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 6—10-stdg. Kochen von Juglon mit 4—5 Tln. Essigsäureanhydrid (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **18**, 206). Beim Behandeln von 1.5-Diacetoxy-naphthalin mit überschüssiger Chromsäure (B., S., *B.* **20**, 940). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 154—155°; sublimiert in langen, dünnen Blättern; mit Wasserdämpfen flüchtig; sehr wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol, mäßig leicht in Äther, CS_2 und Petroläther, leicht in Benzol, ungemein leicht in $CHCl_3$; die wäßr.-alkoh. Lösung färbt sich mit etwas wäßr. Alkalilauge unter Verseifung purpurn (B., S., *B.* **18**, 207). Löst sich in alkoh. Kali mit grüner Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung schmutzig violettbraun (B., S., *B.* **18**, 207; **20**, 940). — Liefert beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin Juglonmonoxim (B., S., *B.* **18**, 209).

Monoxim $C_{10}H_7O_3N = HO\cdot C_{10}H_5O(:N\cdot OH)$. *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von je 5 g Juglon mit 100 g Alkohol und 4,2 g reinem salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **18**, 208; **20**, 940). — Rote Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol oder aus Eisessig). Schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 187—187,5°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol oder Eisessig, weniger in Äther, sehr wenig in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure und in verd. Natronlauge mit intensiv blutroter Farbe.

Dioxim $C_{10}H_8O_3N_2 = HO\cdot C_{10}H_5(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus Juglon und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin bei 140° im Druckrohr (BERNTHSEN, SEMPER, *B.* **19**, 168). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Verpufft bei 225°. Schwer löslich in Alkohol. Löst sich in Eisessig weit schwerer als Juglonmonoxim. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter, in Alkalien mit rotgelber Farbe.

7. ***5 oder 6-Oxy-naphthochinon-(1.4)*** $C_{10}H_6O_3 = HO\cdot C_6H_3\langle{CO\cdot CH \atop CO\cdot CH}$ (vgl. No. 6).

6.7.8-Trichlor-5-oxy-naphthochinon-(1.4) oder **5.7.8-Trichlor-6-oxy-naphthochinon-(1.4)** $C_{10}H_3O_3Cl_3 = HO\cdot C_6Cl_3\langle{CO\cdot CH \atop CO\cdot CH}$. *B.* Beim Kochen von 5.6.7.8-Tetrachlornaphthochinon-(1.4) mit alkoh. Kali (CLAUS, *B.* **19**, 1141). — Gelbe Nadeln. F: 235°. Sublimiert unzersetzt. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Bildet rote Salze.

8. ***1.3-Dioxo-2-oxymethylen-hydrinden, 2-Methenol-indandion-(1.3)*** $C_{10}H_6O_3 = C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C:CH\cdot OH$ ist desmotrop mit 1.3.2¹-Trioxo-2-methyl-hydrinden, 2-Methylal-indandion-(1.3) $C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>CH\cdot CHO$, Bd. VII, S. 868.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_8O_3$.

1. ***2.6-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-naphthalin, 2.6-Dioxy-naphthaldehyd-(1)*** $C_{11}H_8O_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 5 g 2.6-Dioxy-naphthalin, 45 ccm Äther, 5 g Chlorzink und 10 ccm wasserfreier Blausäure und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch heiße verd. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 343). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 185—190° (Zers.).

2. ***2.7-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-naphthalin, 2.7-Dioxy-naphthaldehyd-(1)*** $C_{11}H_8O_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 5 g 2.7-Dioxy-naphthalin, 40 ccm Äther, 6 g Chlorzink und 8 ccm wasserfreier Blausäure und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit heißer verd. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 342). — Hellgelbe Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser). F: 210—215°. Wird bei 120° wasserfrei unter Gelbrotfärbung.

3. ***4.8-Dioxy-1¹-oxo-1-methyl-naphthalin, 4.8-Dioxy-naphthaldehyd-(1)*** $C_{11}H_8O_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CHO$. *B.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch von 5 g 1.5-Dioxy-naphthalin, 40 ccm Äther, 5 g Chlorzink und 10 ccm wasserfreier Blausäure und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch heiße verd. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 341). — Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt unscharf bei 195—210°.

4. ***1.4-Dioxy-2¹-oxo-2-methyl-naphthalin, 1.4-Dioxy-naphthaldehyd-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CHO$.

1-Oxy-4-methoxy-naphthaldehyd-(2) $C_{12}H_{10}O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_{10}H_5\cdot CHO$. *B.* Aus dem Methoxynaphthalin-indol-indigo der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3240) beim Erwärmen mit Natronlauge (FRIEDLÄNDER, *B.* **41**, 1038; BEZDZIK, F., *M.* **30**, 284; KALLE & Co., D. R. P. 209910; *C.* **1909** I, 1916). — Citronengelbe Krystalle (aus verd. Alkohol oder Petroläther). F: 100°. Flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. Färbt die Haut intensiv gelb. Gibt mit $FeCl_3$ in verd. alkoh. Lösung eine dunkelgrüne Färbung.

5. ***1.5-Dioxy-2¹-oxo-2-methyl-naphthalin, 1.5-Dioxy-naphthaldehyd-(2)*** $C_{11}H_8O_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CHO$. *B.* Aus dem Oxynaphthalin-indol-indigo der nebenstehenden Formel mit siedender 20%iger Natronlauge unter Luftabschluß (BEZDZIK, FRIEDLÄNDER, *M.* **30**, 286). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 215°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig; löslich in Natronlauge mit gelber Farbe. Die alkoh. Lösung wird mit $FeCl_3$ dunkelgrün.

1-Oxy-5-methoxy-naphthaldehyd-(2) $C_{12}H_{10}O_3 = (CH_3\cdot O)(HO)C_{10}H_5\cdot CHO$. *B.* Aus 1.5-Dioxy-naphthaldehyd-(2) in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (B., F., *M.* **30**, 286). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf.

3. 1.8-Dioxy-2¹-oxo-2-äthyl-naphthalin, Methyl-[1.8-dioxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{12}H_{10}O_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.8-Dioxy-naphthalin durch Eisessig, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid + $ZnCl_2$ (LANGE, D. R. P. 126199; *C.* **1901** II, 1287) oder durch Erhitzen mit verd. Alkohol und 1.1.1-Trichlor-äthan im Druckrohr auf 140—150° (L., D. R. P. 129036; *C.* **1902** I, 689). Aus 1.8-Diacetoxy-naphthalin durch Erhitzen mit Nitrobenzol und $ZnCl_2$ auf 140—150° (L., D. R. P. 129035; *C.* **1902** I, 688). — Gelbe Nadeln. F: 100—101° (L., D. R. P. 126199). Der Tonerdelack ist goldgelb (L., D. R. P. 126199). Gibt mit $FeCl_3$ intensiv grünen Niederschlag (L., D. R. P. 126199).

Diacetat $C_{16}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_5\cdot CO\cdot CH_3$. Farblos. F: 168—169° (L., D. R. P. 126199; *C.* **1901** II, 1287).

4. 1.8-Dioxy-2¹-oxo-2-propyl-naphthalin, Äthyl-[1.8-dioxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{13}H_{12}O_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. F: 101—102° (LANGE, D. R. P. 126199; *C.* **1901** II, 1287).

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_3$.

1. ***1.8-Dioxy-2¹-oxo-2-isobutyl-naphthalin, Isopropyl-[1.8-dioxy-naphthyl-(2)]-keton*** $C_{14}H_{14}O_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. F: 88° (LANGE, D. R. P. 126199; *C.* **1901** II, 1287).

Diacetat $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_5\cdot CO\cdot CH(CH_3)_2$. F: 105—106° (L., D. R. P. 126199; *C.* **1901** II, 1287).

2. ***4.5-Dioxy-3¹-oxo-2.7-dimethyl-3-äthyl-naphthalin, Methyl-[1.8-dioxy-3.6-dimethyl-naphthyl-(2)]-keton*** $C_{14}H_{14}O_3 = (HO)_2C_{10}H_3(CH_3)_2\cdot CO\cdot CH_3$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. bei Diacetylaceton, Bd. I, S. 810.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_3$.

1. ***1.8-Dioxy-2¹-oxo-2-isoamyl-naphthalin, Isobutyl-[1.8-dioxy-naphthyl-(2)]-keton*** $C_{15}H_{16}O_3 = (HO)_2C_{10}H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 71—72° (LANGE, D. R. P. 126199; *C.* **1901** II, 1287).

Diacetat $C_{19}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_{10}H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. F: 110—111° (L., D. R. P. 126199; *C.* **1901** II, 1287).

2. ***3-Oxy-2-isoamyl-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4-Oxy-3-isoamyl-naphthochinon-(1.2)*** $C_{15}H_{16}O_3 = C_6H_4{<}{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \atop CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4{<}{C(OH):C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2 \atop CO \text{——} \overset{|}{C}O}$.

3-Oxy-2-[γ-chlor-isoamyl]-naphthochinon-(1.4) bezw. **4-Oxy-3-[γ-chlor-isoamyl]-naphthochinon-(1.2)** $C_{15}H_{15}O_3Cl = C_6H_4{<}{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)_2 \atop CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4{<}{C(OH):C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CCl(CH_3)_2 \atop CO \text{——} \overset{|}{C}O}$, **Chlordihydrolapachol.** Zur Konstitution vgl. HOOKER, *Soc.* **69**, 1361. — *B.* Durch Einw. von konz. Salzsäure auf Lapachol (S. 326), Oxydihydrolapachol (S. 415) oder β-Lapachon (siehe nebenstehende Formel) (Syst. No. 2481) (H., *Soc.* **61**, 631). — *Darst.* Man erhitzt 20 g Lapachol mit 300 ccm Essigsäure, kühlt die Lösung auf 50° ab, gießt 100 ccm Salzsäure (D: 1,2) und nach dem völligen Erkalten allmählich noch 300 ccm derselben Salzsäure hinzu; man saugt ab und wäscht den Niederschlag mit konz. Salzsäure und dann mit Wasser (H., *Soc.* **61**, 632). — Gelbe Täfelchen (aus Alkohol), die sich beim Stehen in der Mutterlauge in Prismen umwandeln. F: 113°. Unlöslich in konz. Salzsäure. Löst sich mit intensiv orangeroter Farbe in konz. Schwefelsäure, dabei in HCl und β-Lapachon zerfallend. — Beim Erhitzen mit Essigsäure entstehen HCl, α-Lapachon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2481), und β-Lapachon. Wandelt sich beim Erhitzen mit HCl im Rohr auf 100° oder beim Erhitzen mit HCl enthaltender Essigsäure auf dem Wasserbade in α-Lapachon um. Löst sich leicht in verd. Kalilauge, dabei in HCl, Oxydihydrolapachol, Lapachol, α- und β-Lapachon zerfallend.

C(CH₃)₂
O — CH₂
C ═ C — CH₂
CO — CO

CO — C — CH₂ — CH₂
C — O — C(CH₃)₂
CO

3-Oxy-2-[β.γ-dibrom-isoamyl]-naphthochinon-(1.4) bezw. **4-Oxy-3-[β.γ-dibrom-isoamyl]-naphthochinon-(1.2)** $C_{15}H_{14}O_3Br_2 = C_6H_4{<}{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)_2 \atop CO\cdot \overset{\|}{C}\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4{<}{C(OH):C\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)_2 \atop CO \text{——} \overset{|}{C}O}$, **Dibromdihydrolapachol.** Zur Konstitution vgl. HOOKER, *Soc.* **69**, 1360. — *B.* Entsteht neben Brom-β-lapachon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2481) bei der Einw. von 30 g Lapachol (S. 326) auf 22 g Brom in Chloroformlösung und findet sich in den Mutterlaugen des Brom-β-lapachons (HOOKER, *Soc.* **61**, 640, 643). — Krystallisiert aus Alkohol mit ¹/₃ Mol. C_2H_6O in gelben Tafeln. Die alkoholfreie Substanz schmilzt bei 132°. — Wird von konz. Schwefelsäure allmählich in Brom-β-lapachon umgewandelt. Verd. Natronlauge erzeugt Dioxydihydrolapachol (Syst. No. 827).

C(CH₃)₂
O — CHBr
C ═ C — CH₂
CO — CO

6(?)-Brom-3-oxy-2-[β.γ-dibrom-isoamyl]-naphthochinon-(1.4) bezw. **7(?)-Brom-4-oxy-3-[β.γ-dibrom-isoamyl]-naphthochinon-(1.2)** $C_{15}H_{13}O_3Br_3$ = $C_6H_3Br<{}^{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)_2}_{CO\cdot C\cdot OH}$ bezw. $C_6H_3Br<{}^{C(OH):C\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CBr(CH_3)_2}_{CO——CO}$, **Tribromdihydrolapachol.** *B.* Die Verbindung mit Bromwasserstoff $2C_{15}H_{13}O_3Br_3 + HBr$ entsteht bei Einw. von 20 g Lapachol (S. 326) auf 27,4 g Brom in Chloroformlösung, neben Dibrom-β-lapachon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2481) (HOOKER, GRAY, *Soc.* **63**, 433). — $2C_{15}H_{13}O_3Br_3 + HBr$. Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt gegen 200° unter totaler Zersetzung. Äußerst schwer löslich in Alkohol. Beim Stehen mit verd. Natronlauge entsteht u. a. Bromdioxydihydrolapachol (Syst. No. 827).

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_3$.

1. ***2.4-Dioxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.4-Dioxy-α-oxo-ditan, Phenyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton, 4-Benzoyl-resorcin, 4-Benzo-resorcin, 2.4-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Das Dibenzoat entsteht neben 4.6-Dibenzoyl-resorcin-dibenzoat beim Erhitzen von Resorcindibenzoat mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ auf 100—120°. Man kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und verseift es durch Erwärmen mit alkoh. Kali. Man destilliert den Alkohol ab, löst den Rückstand in Wasser und fällt durch Einleiten von CO_2. Man trennt Benzoylresorcin von Dibenzoylresorcin durch Alkohol, in dem ersteres in der Kälte leicht löslich, letzteres fast unlöslich ist (DOEBNER, *A.* **210**, 256). Bei einige Minuten langem Erhitzen von (1 Tl.) Resorcin, (1½ Tln.) Benzoesäure und (1½ Tln.) $ZnCl_2$ auf 160° (KOMAROWSKI, V. KOSTANECKI, *B.* **27**, 1997). Beim Kochen von Benzotrichlorid mit wäßr. Resorcinlösung (KOM., V. KOST.). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 144° (D.), 143—144° (KOM., V. KOST.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in kaltem Benzol (D.). Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine schmutzig braunrote Färbung (D.). — Gibt bei der Methylierung mit Methyljodid und alkoh. Kali x-Methyl-4-benzoyl-resorcin (S. 323) und dessen Monomethyläther (V. KOST., TAMBOR, *B.* **28**, 2305 Anm. 2). Liefert bei 24-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat das Acetat des 4-Phenyl-umbelliferons (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2515) (KOM., V. KOST.).

2-Oxy-4-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-benzophenon und der theoretischen Menge Dimethylsulfat (KÖNIG, V. KOSTANECKI, *B.* **39**, 4028). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66° (KÖ., V. KO.). — Läßt sich durch Behandlung mit Bromessigester und Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbade und Verseifen des Reaktionsproduktes mit siedendem alkoh. Kali in 5-Methoxy-2-benzoyl-phenoxyessigsäure und 6-Methoxy-3-phenyl-cumaron-carbonsäure-(2) (s. nebenstehende Formel) überführen (MOTYLEWSKI, *B.* **42**, 3148; *C.* **1910** I, 747).

2.4-Dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-benzophenon und überschüssigem Dimethylsulfat (KÖNIG, V. KOSTANECKI, *B.* **39**, 4028). Aus Benzoylchlorid und Resorcindimethyläther bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KÖ., V. KO.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 87—88°.

5-Methoxy-2-benzoyl-phenoxyessigsäure $C_{16}H_{14}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 2-Oxy-4-methoxy-benzophenon und Bromessigsäureäthylester in einer alkoh. Lösung von Natrium und verseift das Reaktionsprodukt durch siedendes alkoh. Kali (MOTYLEWSKI, *B.* **42**, 3148; *C.* **1910** I, 747). — Sechsseitige Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 114—115°. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 6-Methoxy-3-phenyl-cumaron (s. nebenstehende Formel).

2. ***2.5-Dioxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.5-Dioxy-α-oxo-ditan, Phenyl-[2.5-dioxy-phenyl]-keton, 2-Benzoyl-hydrochinon, 2-Benzo-hydrochinon, 2.5-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.5-Dimethoxy-benzophenon beim Kochen mit der 6-fachen Menge Jodwasserstoffsäure (HERZIG, HOFMANN, *B.* **41**, 144). Man leitet in die heiße Lösung der Verbindung von 2.5-Dioxy-benzochinon

mit Chinon (s. u.) in verd. Alkohol SO_2 ein (KLINGER, STANDKE, *B.* **24**, 1343). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125° (K., ST.), 122—124° (HE., HO.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (K., ST.).

Verbindung mit Chinon $C_{32}H_{24}O_8 = 2\,C_{13}H_{10}O_3 + C_6H_4O_2$. *B.* Entsteht neben Chinhydron, wenn man 5 g Chinon und 10 ccm Benzaldehyd im geschlossenen Rohr dem direkten Sonnenlicht aussetzt (KLINGER, STANDKE, *B.* **24**, 1341). — Schwarze Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, dabei aber in ihre Komponenten zerfallend.

2-Oxy-5-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, RIETZ, *B.* **40**, 3516. — *B.* Aus Hydrochinondimethyläther, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2, neben dem Hauptprodukt 2.5-Dimethoxy-benzophenon (KAUFFMANN, GROMBACH, *B.* **38**, 796; *A.* **344**, 47). Bei der partiellen Verseifung des 2.5-Dimethoxy-benzophenons durch Erhitzen mit $AlCl_3$ (K., G., *A.* **344**, 48). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 82—85° (HERZIG, HOFMANN, *B.* **41**, 145), 82,5° (A., *A.* **365**, 351), 78° (K., G.). Schwer löslich in Alkalien (HE., HO.). Kryoskopisches Verhalten in p-Dibrom-benzol: A., R. — Wird mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung in 2.5-Dimethoxy-benzophenon übergeführt (K., G.).

2.5-Dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Hydrochinondimethyläther, Benzoylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2, neben etwas 2-Oxy-5-methoxy-benzophenon (KAUFFMANN, GROMBACH, *B.* **38**, 796; *A.* **344**, 46). Durch Behandeln von 2-Oxy-5-methoxy-benzophenon mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (K., G.). — Krystalle (aus Ligroin). Ist farblos (HANTZSCH, *B.* **39**, 3096; HERZIG, HOFMANN, *B.* **41**, 143). F: 50—52° (HE., HO.), 51° (K., G.). Kp_{38}: 225° (K., G.). Sehr leicht löslich, außer in Alkohol, Äther und Ligroin (K., G.). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rotbraun (K., G.). — Beim Kochen mit der 6-fachen Menge Jodwasserstoffsäure entsteht 2.5-Dioxy-benzophenon (HE., HO.). Gibt mit der magnesiumorganischen Verbindung des Jodhydrochinondimethyläthers 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-triphenylcarbinol (K., FRITZ, *B.* **41**, 4424).

2.5-Dimethoxy-benzophenon-oxime $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$.

a) Weniger saures Oxim $C_{15}H_{15}O_3N = \begin{array}{c}(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C\cdot C_6H_5\\ \| \\ N\cdot OH\end{array}$. *B.* Entsteht neben dem stärker sauren Oxim beim Erwärmen von 2.5-Dimethoxy-benzophenon in Alkohol mit einer alkal. Hydroxylaminlösung auf dem Wasserbade; man trennt die beiden Oxime durch Behandeln mit 1%iger Natronlauge und dann mit 10%iger Natronlauge, wobei das weniger saure Oxim ungelöst bleibt (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 50). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. Unlöslich in kalter 10%iger Natronlauge. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade Anilin und 2.5-Dimethoxy-benzoesäure (Dimethylgentisinsäure).

b) Stärker saures Oxim $C_{15}H_{15}O_3N = \begin{array}{c}(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C\cdot C_6H_5\\ \| \\ HO\cdot N\end{array}$. *B.* s. oben bei dem weniger sauren Oxim. — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°; leicht löslich in kalter 1%iger Natronlauge (K., G.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade Benzoesäure (K., G.).

3. ***2.2'-Dioxy-a-oxo-diphenylmethan, 2.2'-Dioxy-a-oxo-ditan, Bis-[2-oxy-phenyl]-keton, 2-Salicoyl-phenol, 2-Salicyl-phenol, 2.2'-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Schmelzen von 1 Tl. Xanthon mit 3 Tln. KOH; sobald die Masse bei etwa 200° einen bräunlichen Brei bildet, löst man sie in Wasser und fällt die Lösung mit Salzsäure (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 285). Bei 3—4-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Xanthon mit 2 Tln. KOH und 2 Tln. Alkohol im Druckrohr auf 180° (GRAEBE, FEER, *B.* **19**, 2609). — Hellgelbe Prismen oder Blättchen (aus Ligroin). F: 59—60° (RI.). Siedet bei 330—340° unter teilweisem Zerfall in Xanthon und Wasser (G., F.). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen (RI.). Fast unlöslich in Wasser, äußerst löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (RI.). Die Lösung in wäßr. Alkohol wird durch $FeCl_3$ braunrot gefärbt (RI.). Löst sich in Alkalicarbonaten, wird aber diesen Lösungen durch Äther oder Ligroin entzogen (RI.), sowie aus ihnen durch überschüssiges CO_2 gefällt (G., F.). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150—160° entstehen Xanthen und eine Verbindung $C_{13}H_{11}O_4P$ (s. bei Xanthen, Syst. No. 2370), sowie etwas CO_2 und Phenol (RI.). Beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 150° oder beim Stehenlassen mit überschüssigem alkoh. Ammoniak entsteht 2.2'-Dioxy-benzophenon-imid (G., EICHENGRÜN, *A.* **269**, 321; G., *B.* **32**, 1678). Beim Erhitzen des Dikaliumsalzes mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol entsteht ein bei 99° schmelzendes Derivat (G., F.). Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° in Phenol, CO_2 und etwas Salicylsäure (RI.). Wird durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (G., E.), mit verd. Salpetersäure oder durch Eindampfen der alkal. Lösung (RI.) in Xanthon übergeführt. Geht durch Erhitzen mit Anilin auf 200° in Xanthonphenylimid über (G., RÖDER, *B.* **32**, 1689). — Färbt chromierte Wolle kräftig gelb; die Färbung

ist nicht seifenecht (MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1352). — $K_2C_{13}H_8O_3$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich gut in Alkohol, unlöslich in Äther (G., F.).

2-Oxy-2'-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht beim Erhitzen von 2.2'-Dioxy-benzophenon mit überschüssigem methylalkoholischem Kali und Methyljodid im Rohr auf 150°, neben dem Dimethyläther, und wird von diesem durch Auflösen in Natronlauge getrennt (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 287). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). F: 69°.

2.2'-Dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* s. o. den Monomethyläther. Aus dem Dikaliumsalz des 2.2'-Dioxy-benzophenons durch 2-stdg. Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (GRAEBE, FEER, *B.* **19**, 2610). — Quadratische Krystalle (aus Methylalkohol). F: 104° (G., F.), 98° (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 287). Schwer löslich in Ligroin (R.). Unlöslich in Natronlauge (R.). Wird von alkoh. Kali bei 150° nicht verändert (G., F.).

2.2'-Diäthoxy-benzophenon $C_{17}H_{18}O_3 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus dem Dikaliumsalz des 2.2'-Dioxy-benzophenons mit Äthyljodid bei 100° (GRAEBE, FEER, *B.* **19**, 2611). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109°.

2.2'-Diacetoxy-benzophenon $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus 2.2'-Dioxy-benzophenon durch Erhitzen mit Acetylchlorid auf 150—160° (RICHTER, *J. pr.* [2] **28**, 287) oder am Rückflußkühler (GRAEBE, FEER, *B.* **19**, 2611). — Gelblichweiße Tafeln (aus Alkohol). F: 83° (R.), 96° (G., F.).

2.2'-Dioxy-benzophenon-imid $C_{13}H_{11}O_2N = (HO\cdot C_6H_4)_2C:NH$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von 2.2'-Dioxy-benzophenon mit überschüssigem alkoh. Ammoniak (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 321; G., *B.* **32**, 1678). — Goldgelbe Krystalle. F: 222° (G., E.). Schwer löslich in Äther und Benzol; löslich in heißem Alkohol, Essigester und Chloroform (G., E.). Löslich in kalter Alkalilauge und in Alkalicarbonaten, beim Erwärmen mit gelber Farbe (G., E.). In verd. Säuren farblos löslich (G., E.). — Zerfällt in der Hitze in NH_3 und Xanthon (G., E.). Regeneriert beim Erwärmen mit verd. Säuren das 2.2'-Dioxy-benzophenon (G.). — Verbindung mit Salzsäure. Farblose Prismen (aus verd. Alkohol). F: 242° (G., E.).

2.2'-Dimethoxy-benzophenon-oxim $C_{15}H_{15}O_3N = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C:N\cdot OH$. *B.* Aus 2.2'-Dimethoxy-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin beim Erwärmen in wäßr.-alkoh. Lösung (GRAEBE, FEER, *B.* **19**, 2610). — Krystalle. F: 188°.

5.5'-Dibrom-2.2'-dioxy-benzophenon $C_{13}H_8O_3Br_2 = (HO\cdot C_6H_3Br)_2CO$. *B.* Aus 5.5'-Dibrom-2.2'-dimethoxy-benzophenon und $AlCl_3$ bei 185° (DIELS, ROSENMUND, *B.* **39**, 2364). — Blättchen (aus Petroläther). F: 138,5°. Sehr leicht löslich in Äther, Essigester, Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, weniger in Petroläther; löslich in konz. Schwefelsäure und in wäßr. Alkalien mit gelber Farbe. Wird von konz. Schwefelsäure bei 100° vollständig verändert.

5.5'-Dibrom-2-oxy-2'-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{10}O_3Br_2 = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5.5'-Dibrom-2.2'-dimethoxy-benzophenon bei 5-stdg. Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 160° oder mit $AlCl_3$ auf 185° (DIELS, ROSENMUND, *B.* **39**, 2363). Aus 5.5'-Dibrom-2.2'-dioxy-benzophenon und Diazomethan in Äther (D., R.). — Tiefgelbe Nadeln (aus viel Alkohol). F: 159°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leichter in Äther, heißem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol und Essigester. — Geht ebenso wie das Kaliumsalz leicht in 2.7-Dibrom-xanthon über. — Kaliumsalz. Gelbe Krystalle.

5.5'-Dibrom-2.2'-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{12}O_3Br_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br)_2CO$. *B.* Aus 5.5'-Dibrom-2.2'-dimethoxy-diphenylmethan durch CrO_3 und siedendem Eisessig (DIELS, ROSENMUND, *B.* **39**, 2362). — Nadeln oder Schuppen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 123°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester, Äther, weniger in Alkohol und Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

5.5'-Dibrom-2-oxy-2'-äthoxy-benzophenon $C_{15}H_{12}O_3Br_2 = HO\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. DIELS, ROSENMUND, *B.* **39**, 2358. — *B.* Aus 5.5'-Dibrom-2.2'-diäthoxy-benzophenon durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160—170° oder mit $AlCl_3$ auf 130—140° (D., BUNZL, *B.* **38**, 1488, 1493). — Gelbe, krystallinische Masse (aus Methylalkohol oder Eisessig). F: 114°; ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol, CS_2, schwerer in Alkoholen, Eisessig, unlöslich in Wasser (D., B.). — Geht durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (D., B.), beim Erwärmen mit $n/_{20}$-Kalilauge auf dem Wasserbade oder beim Behandeln mit NH_3 bei ca. 120° in 2.7-Dibrom-xanthon über (D., R.). Das Kaliumsalz gibt mit Äthyljodid bei 100° 5.5'-Dibrom-2.2'-diäthoxy-benzophenon (D., R.). — $KC_{15}H_{11}O_3Br_2 + H_2O$. *B.* Aus 5.5'-Dibrom-2-oxy-2'-äthoxy-benzophenon in Alkohol mit 33%iger Kalilauge (D., B.) oder mit Kaliumstaub in Benzolsuspension (D., R.). Gelbe Schuppen. Schmilzt gegen 100° (D., B.). Wird durch Wasser hydrolysiert (D., B.).

5.5′-Dibrom-2.2′-diäthoxy-benzophenon $C_{17}H_{16}O_3Br_2 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3Br)_2CO$. *B.* Durch Kochen von 5.5′-Dibrom-2.2′-diäthoxy-diphenylmethan mit CrO_3 in Eisessig (DIELS, BUNZL, *B.* **38**, 1492). Aus dem Kaliumsalz des 5.5′-Dibrom-2-oxy-2′-äthoxy-benzophenons und Äthyljodid bei 100° (D., ROSENMUND, *B.* **39**, 2361). — Blättchen und Schuppen (aus Alkohol). F: 99—100°; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser (D., B.).

5.5′-Dibrom-2-äthoxy-2′-acetoxy-benzophenon $C_{17}H_{14}O_4Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CO\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 5.5′-Dibrom-2-oxy-2′-äthoxy-benzophenon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (D., R., *B.* **39**, 2361). — Nädelchen. F: 105—107°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Essigester, etwas weniger in Äther und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol. — Wird durch warme Kalilauge leicht unter Abspaltung der Acetylgruppe verseift.

5.5′-Dibrom-2-oxy-2′-äthoxy-benzophenon-oxim $C_{15}H_{13}O_3NBr_2 = HO\cdot C_6H_3Br\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3Br\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 24-stdg. Kochen von 5.5′-Dibrom-2-oxy-2′-äthoxy-benzophenon mit Hydroxylamin in absol. Alkohol (D., R., *B.* **39**, 2360). — Schwach gefärbte Schüppchen (aus Alkohol). F: 181—182°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr leicht in Benzol, unlöslich in Petroläther.

4. ***2.3′-Dioxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.3′-Dioxy-α-oxo-ditan, [2-Oxy-phenyl]-[3-oxy-phenyl]-keton, 3-Salicoyl-phenol, 3-Salicyl-phenol, 2.3′-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2.3′-Diamino-benzophenon durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsulfatlösung (STÄDEL, *A.* **283**, 177). — Gelbliche Krystalle (aus Äther und wenig Benzol). F: 126°.

5. ***2.4′-Dioxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.4′-Dioxy-α-oxo-ditan, [2-Oxy-phenyl]-[4-oxy-phenyl]-keton, 4-Salicoyl-phenol, 4-Salicyl-phenol, 2.4′-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus Salicylsäure und Phenol durch Erhitzen mit $SnCl_4$ (MICHAEL, *Am.* **5**, 83). Aus Salol und $SnCl_4$ (STÄDEL, *A.* **283**, 179). Durch 2-stdg. Kochen von 2.4′-Dimethoxy-benzophenon mit Eisessig und 48%iger Bromwasserstoffsäure (STOERMER, *B.* **41**, 323). Aus 4′-Nitro-2-oxy-benzophenon durch Reduktion, Diazotierung des entstandenen Amins und Verkochen der Diazoniumlösung (AUWERS, *B.* **36**, 3901). Aus 2.4′-Diamino-benzophenon durch Diazotierung und Verkochen der Diazoniumsulfatlösung (STÄ.). — *Darst.* Man erhitzt je 50 g Salicylsäure und Phenol mit 40 g $SnCl_4$ 12—14 Stdn. auf 115—120° und zuletzt mehrere Stunden auf 125° (MI.). Man saugt die ausgeschiedene Doppelverbindung mit $SnCl_4$ ab, wäscht sie mit wenig Wasser, verdampft anhaftendes Phenol, löst die Masse in Sodalösung und fällt aus dem Filtrat durch CO_2 das 2.4′-Dioxy-benzophenon aus (BAEYER, *A.* **354**, 177). — Blaßgelbe Blätter (aus heißem Wasser), Pyramiden (aus Benzol). F: 150—151° (B.), 148° (korr.) (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 320), 144° (A.), 143—144° (MI.), 142° (STÄ.). Wenig löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol oder Benzol (MI.) sowie in Äther (STÄ.). Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar (MI.). — Wird in Natronlauge von Natriumamalgam zu 2.4′-Dioxy-benzhydrol reduziert (Mi.). Zerfällt beim Schmelzen mit KOH oder NaOH (MI.) oder durch Erhitzen mit 65—70%iger Schwefelsäure auf 150° (G., E.) in Phenol und p-Oxy-benzoesäure. Färbt chromierte Wolle kräftig gelb; die Färbung ist nicht seifenecht (MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1352). — $Na_2C_{13}H_8O_3$ (bei 100°). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (MI.). — $Ag_2C_{13}H_8O_3 + H_2O$. Hellgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen des Natriumsalzes mit $AgNO_3$ (MI.). — Verbindung mit Zinntetrachlorid. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (MI.).

2.4′-Dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Durch Einw. von p-Methoxy-phenylmagnesiumjodid auf Salicylaldehydmethyläther und nachfolgende Oxydation des erhaltenen Benzhydrols mit Dichromat und Schwefelsäure (STOERMER, *B.* **41**, 323 Anm. 3). — F: 100°. — Läßt sich durch Kochen mit Eisessig und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) zu 2.4′-Dioxy-benzophenon verseifen.

2.4′-Diacetoxy-benzophenon $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus 2.4′-Dioxy-benzophenon durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (MICHAEL, *Am.* **5**, 86). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 84—85°. Reichlich löslich in heißem Alkohol und Benzol, mäßig in der Kälte.

6. ***3.4-Dioxy-α-oxo-diphenylmethan, 3.4-Dioxy-α-oxo-ditan, Phenyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, 4-Benzoyl-brenzcatechin, 4-Benzo-brenzcatechin, 3.4-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. SACHS, THONET, *B.* **37**, 3328, 3333. — *B.* Das Dibenzoat (Syst. No. 905) entsteht beim Erhitzen von 32 g Brenzcatechindibenzoat mit 28 g Benzoylchlorid und etwas $ZnCl_2$ auf 120°; man verseift es durch Erhitzen mit alkoh. Kali (DOEBNER, *A.* **210**, 261). Durch Einw. von HI auf Benzoguajacol (S. 316) oder 4-Benzo-veratrol (S. 316) (BARTOLOTTI, *G.* **27** I, 286). — Prismen (aus Wasser), die lufttrocken 1 Mol. H_2O enthalten. Wird bei 100° wasserfrei und

schmilzt dann bei 134° (B.), 145° (D.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in kaltem Alkohol (D.). Löslich in Alkalien und Ammoniak mit tiefgelber Farbe (D.). Die ammoniakalische Lösung reduziert in der Kälte Silberlösung; beim Erwärmen entsteht ein Silberspiegel (D.). Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive, rein grüne Färbung, welche auf Zusatz eines Tropfens Ammoniumcarbonat blutrot wird (D.).

3-Oxy-4-methoxy oder 4-Oxy-3-methoxy-benzophenon, Benzoylguajacol, Benzoguajacol $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. SACHS, THONET, *B.* **37**, 3328, 3333. — *B.* Aus 10 g Guajacol, 18 g Benzoylchlorid und 8 g Chlorzink wird in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Gefäß durch Erwärmen auf dem Wasserbade das Benzoat (Syst. No. 905) dargestellt und durch alkoh. Kali verseift (BARTOLOTTI, *G.* **26** II, 435; **27** I, 280). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 131—132°. — Wird durch HI unter Bildung von 4-Benzo-brenzcatechin (S. 315) gespalten.

3.4-Dimethoxy-benzophenon, 4-Benzoyl-veratrol, 4-Benzo-veratrol $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. SACHS, THONET, *B.* **37**, 3328, 3333. — *B.* Durch Oxydation von 3.4-Dimethoxy-benzhydrol mit kalter Chromsäurelösung (KÖNIG, v. KOSTANECKI, *B.* **39**, 4028). Aus Benzoguajacol (s. o.), Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge durch 4-stdg. Kochen (BARTOLOTTI, *G.* **27** I, 283). Aus Veratrol und Benzoylchlorid in Gegenwart von Chlorzink durch Erhitzen auf dem Wasserbade (BA.). Aus Veratrol und Benzoylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ auf dem Wasserbad (BRÜGGEMANN, *J. pr.* [2] **53**, 253; SACHS, THONET, *B.* **37**, 3332). — Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 103—104° (KÖ., v. KO.), 101—102° (BA.), 101° (S., TH.), 99° (BR.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb (KÖ., v. KO.). Wird von Jodwasserstoffsäure zu 4-Benzo-brenzcatechin verseift (BA.).

3-Methoxy-4-acetoxy- oder 4-Methoxy-3-acetoxy-benzophenon $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Benzoguajacol (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (BARTOLOTTI, *G.* **27** I, 281). — Prismenbündel (aus Alkohol). F: 105—106°.

x.x-Dinitro-3-oxy-4-methoxy-benzophenon oder x.x-Dinitro-4-oxy-3-methoxy-benzophenon, x.x-Dinitro-benzoguajacol $C_{14}H_{10}O_7N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(NO_2)_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoguajacol (s. o.) und rauchender Salpetersäure in Eisessig unter Kühlung (BARTOLOTTI, *G.* **27** I, 285). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 188—189°.

7. ***3.3'-Dioxy-a-oxo-diphenylmethan, 3.3'-Dioxy-a-oxo-ditan, Bis-[3-oxy-phenyl]-keton, 3.3'-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Behandeln der mit verd. Schwefelsäure angesäuerten, siedenden Lösung des salzsauren Salzes von 3.3'-Diamino-benzophenon mit Natriumnitritlösung (STAEDEL, *A.* **218**, 356; **283**, 175; GATTERMANN, RÜDT, *B.* **27**, 2296). — Nadeln (aus Wasser). F: 162—163° (ST.), 163—164° (G., R.), 170° (BAEYER, *A.* **354**, 182). In Wasser leichter löslich als 4.4'-Dioxy-benzophenon (ST., *A.* **218**, 356). Leicht löslich in Kalilauge und daraus durch CO_2 fällbar (ST., *A.* **218**, 356). — Zerfällt beim Schmelzen mit Kali leicht in Phenol und p-Oxy-benzoesäure (ST., *A.* **218**, 359).

3.3'-Diacetoxy-benzophenon $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2\cdot CO$. *B.* Aus 3.3'-Dioxy-benzophenon beim Erwärmen mit Acetylchlorid (STAEDEL, *A.* **218**, 357). — Blättchen (aus Alkohol). F: 89—90°.

8. ***3.4'-Dioxy-a-oxo-diphenylmethan, 3.4'-Dioxy-a-oxo-ditan, [3-Oxy-phenyl]-[4-oxy-phenyl]-keton, 3.4'-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Eintropfen von Natriumnitritlösung in eine kochende, verdünnte schwefelsaure Lösung von 3.4'-Diamino-benzophenon (GATTERMANN, RÜDT, *B.* **27**, 2295; STAEDEL, *A.* **283**, 177). — Nadeln (aus Wasser). F: 197° (ST.), 200° (G., R.), 205—206° (BAEYER, *A.* **354**, 179).

9. ***4.4'-Dioxy-a-oxo-diphenylmethan, 4.4'-Dioxy-a-oxo-ditan, Bis-[4-oxy-phenyl]-keton, 4.4'-Dioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Das Dibenzoat $(C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2CO$ entsteht beim Kochen des Dibenzoats des 4.4'-Dioxy-diphenylmethans mit CrO_3 in Eisessig; man verseift es durch Erwärmen mit alkoh. Kali (STAEDEL, GAIL, *A.* **194**, 334). Aus 4'-Nitro-4-oxy-benzophenon durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure, Diazotierung des salzsauren Salzes der entstandenen Base in schwefelsaurer Lösung und gleichzeitiges Verkochen der Lösung (AUWERS, *B.* **36**, 3899). Aus Aurin beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250°, neben Phenol (CARO, GRAEBE, *B.* **11**, 1348). Entsteht neben dem 2.4'-Dioxy-benzophenon aus Salicylsäure und Phenol beim Erwärmen mit $SnCl_4$ (ST., *A.* **283**, 179; BAEYER, *A.* **354**, 177; vgl. indessen MICHAEL, *Am.* **5**, 86; GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 319). Aus Salol und $SnCl_4$, neben 2.4'-Dioxy-benzophenon (ST., *A.* **283**, 179). Beim Erhitzen eines Gemenges von p-Oxy-benzoesäure und Phenol

mit $SnCl_4$ (MI.). Beim Schmelzen von 1 Tl. Phenolphthalein mit 4 Tln. Ätzkali, neben Benzoesäure (BA., BURKHARDT, *A.* **202**, 126; ZINCKE, BIRSCHEL, *A.* **362**, 226 Anm. 7). Beim Behandeln von 4.4'-Diamino-benzophenon mit salpetriger Säure (ST., *A.* **218**. 354; **283**, 175). Beim Erhitzen von Pararosanilin mit Wasser auf 270° (LIEBERMANN, *B.* **11**, 1435). Beim Erhitzen von Rosanilin mit Wasser auf 270° (L., *B.* **6**, 951; **11**, 1435). — Krystalle (aus Wasser). F: 206° (BA., BU.), 205—207° (LIEBERMANN, *B.* **11**, 1435), 205,5—206,5° (MICHAEL), 210° (ST., GA.; C., GR.). Destilliert unzersetzt (BA., BU.). Leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Aceton, warmem Eisessig und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser; fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2 (BA., BU.). Löst sich in Alkalien und Erden und wird aus der Barytlösung durch CO_2 wieder abgeschieden (BA., BU.). Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt (BA., BU.). — 4.4'-Dioxy-benzophenon wird in wäßr. Lösung durch Natriumamalgam in eine äußerst leicht veränderliche Verbindung (4.4'-Dioxy-benzhydrol?) übergeführt, die unter Wasserabspaltung in eine durch Säuren als rotes Harz fällbare Verbindung (Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthylen?) übergeht; kocht man deren alkal. Lösung mit Zinkstaub, so entsteht $\alpha.\alpha.\beta.\beta$-Tetrakis-[4-oxy-phenyl]-äthan, das aus der alkal. Lösung durch Säuren harzartig gefällt wird und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das $\alpha.\alpha.\beta.\beta$-Tetrakis-[4-acetoxy-phenyl]-äthan (Bd. VI, S. 1183) liefert (BA., BU., *A.* **202**, 133). 4.4'-Dioxy-benzophenon liefert in Eisessig beim Einleiten von Chlor 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzophenon (Z., BI.). Addiert in fester, wie in gelöster Form 1 Mol. HBr (Z., MÜHLHAUSEN, *B.* **38**, 758). Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in CO_2 und Phenol (BA., BU.). Wird von starker H_2SO_4 bei 150° in Phenol und p-Oxy-benzoesäure zerlegt (GR., EICHENGRÜN, *A.* **269**, 319). Erwärmt man 4.4'-Dioxy-benzophenon mit PCl_3, destilliert das überschüssige Phosphorchlorür ab und erhitzt den Rückstand mit Phenol und konz. Schwefelsäure, so wird Aurin gebildet (C., GR.).

$C_{13}H_{10}O_3 + HBr$. *B.* Durch Einw. von HBr auf das trockne oder in Äther gelöste 4.4'-Dioxy-benzophenon (Z., MÜ.). Gelbe Kryställchen. Ziemlich beständig.

4-Oxy-4'-methoxy-benzophenon, 4-Anisoyl-phenol $C_{14}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4'-Nitro-4-methoxy-benzophenon durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure, Diazotieren des entstandenen Amins und Verkochen der Diazoniumlösung (AUWERS, *B.* **36**, 3900). — Nadeln (aus Wasser oder Toluol). F: 151—152°. Leicht löslich in Aceton, Methylalkohol und Alkohol, schwerer in Wasser, Benzol und Chloroform, kaum in Ligroin.

4.4'-Dimethoxy-benzophenon, 4-Anisoyl-anisol $C_{15}H_{14}O_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus Anisol und Phosgen in CCl_4 in Gegenwart von $AlCl_3$ (AUWERS, *A.* **356**, 127). Aus Anisol, Anissäurechlorid und $AlCl_3$ in CS_2 (SCHNACKENBERG, SCHOLL, *B.* **36**, 654). Aus 4.4'-Dioxy-benzophenon mit der berechneten Menge alkoh. Natrons und überschüssigem Methyljodid (BÖSLER, *B.* **14**, 328). Aus 4-Oxy-4'-methoxy-benzophenon durch Methylierung (A., *B.* **36**, 3900). Bei der Oxydation von Anisilsäure $(CH_3O\cdot C_6H_4)_2\cdot C(OH)\cdot CO_2H$ mit Eisessig und $K_2Cr_2O_7$ (B.). — Auftreten verschiedener krystallinisch-fester Formen beim Erstarren unterkühlter Schmelzen von 4.4'-Dimethoxy-benzophenon: VORLÄNDER, *B.* **40**, 1420. 4.4'-Dimethoxy-benzophenon krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. F: 144° (B.), 143° bis 144° (A.). Destilliert unzersetzt (B.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform (B.).

4-Oxy-4'-äthoxy-benzophenon $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-benzophenon, alkoh. Kali und Äthyljodid, neben 4.4'-Diäthoxy-benzophenon (STAEDEL, GAIL, *A.* **194**, 337). — Krystalle. F: 146—147°. Löslich in Alkalien.

4.4'-Diäthoxy-benzophenon $C_{17}H_{18}O_3 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Durch Oxydation von 4.4'-Diäthoxy-diphenylmethan mit CrO_3 und Essigsäure (STAEDEL, BECK. *A.* **194**, 330). Aus 4.4'-Dioxy-benzophenon mit alkoh. Kali und Äthyljodid, neben 4-Oxy-4'-äthoxy-benzophenon (ST., GAIL, *A.* **194**, 337). Beim Erwärmen von 4.4'-Diäthoxy-thiobenzophenon mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *B.* **28**, 2871). — Blättchen (aus Alkohol). F: 131° (ST., B.). Sublimierbar (ST., B.).

4.4'-Dipropyloxy-benzophenon $C_{19}H_{22}O_3 = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Dipropyloxy-thiobenzophenon mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *B.* **28**, 2871). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 127°.

4.4'-Diacetoxy-benzophenon $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4)_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Diacetoxy-diphenylmethan mit CrO_3 in Eisessig (STAEDEL, GAIL, *A.* **194**, 336). Aus 4.4'-Dioxy-benzophenon durch Erwärmen mit Acetylchlorid (ST., G.) oder Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, *B.* **6**, 953). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (L.), 152° (ST., G.), 148° (BAEYER, BURKHARDT, *A.* **202**, 130). Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Essigsäure, Aceton, Chloroform, Benzol und in heißem Alkohol (BA., BU.).

4.4'-Dioxy-benzophenon-oxim $C_{13}H_{11}O_3N = (HO\cdot C_6H_4)_2C{:}N\cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-benzophenon und überschüssigem Hydroxylamin in verd. Alkohol (SPIEGLER, *M.* **5**, 199). — Gelbes Öl, das langsam krystallinisch erstarrt.

4.4'-Dimethoxy-benzophenon-oxim $C_{15}H_{15}O_3N = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4)_2C:N\cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-benzophenon mit alk.-alkoh. Hydroxylaminlösung (SCHNACKENBERG, SCHOLL, *B.* **36**, 654). Aus 4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon durch Erwärmen mit Hydroxylamin (GATTERMANN, *B.* **28**, 2870). — F: 133° (G.). — Gibt mit PCl_5 und Wasser Anisoylanisidin $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (SCHN., SCHOLL).

4.4'-Dipropyloxy-benzophenon-oxim $C_{19}H_{23}O_3N = (CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4)_2C:N\cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Dipropyloxy-thiobenzophenon mit Hydroxylamin (GATTERMANN, *B.* **28**, 2871). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 113°.

3.3'-Dichlor-4.4'-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{12}O_3Cl_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Cl)_2CO$. *B.* Aus 3.3'-Dichlor-4.4'-dimethoxy-thiobenzophenon beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *B.* **28**, 2873). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°.

3.3'-Dichlor-4.4'-diäthoxy-benzophenon $C_{17}H_{16}O_3Cl_2 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3Cl)_2CO$. *B.* Aus 3.3'-Dichlor-4.4'-diäthoxy-thiobenzophenon mit alkoh. Kali (G., *B.* **28**, 2873). — Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzophenon $C_{13}H_6O_3Cl_4 = (HO\cdot C_6H_2Cl_2)_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-benzophenon in Eisessig beim Einleiten von Chlor (ZINCKE, BIRSCHEL, *A.* **362**, 228). — Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 231—232°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Eisessig, ziemlich schwer in Benzol. — Liefert mit Natriumamalgam und Wasser das entsprechende Benzhydrol. Gibt mit Salpetersäure 6-Chlor-2.4-dinitro-phenol.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-diacetoxy-benzophenon $C_{17}H_{10}O_5Cl_4 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Cl_2)_2CO$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzophenon mit Essigsäureanhydrid (Z., B., *A.* **362**, 229). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 196—197°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, Benzol, Alkohol.

3.3'-Dibrom-4.4'-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{12}O_3Br_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br)_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Dimethoxy-benzophenon in Chloroformlösung mit Brom (BÖSLER, *B.* **14**, 329). Beim Erhitzen von 3.3'-Dibrom-4.4'-dimethoxy-thiobenzophenon mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *B.* **28**, 2873). — Nadeln (aus Benzol). F: 180—181° (G.), 181° (B.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol (B.).

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzophenon $C_{13}H_6O_3Br_4 = (HO\cdot C_6H_2Br_2)_2CO$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 5 Tln. 4.4'-Dioxy-benzophenon in 30 Tln. Alkohol allmählich mit einer Lösung von 6 Tln. Brom in 10 Tln. Eisessig (BAEYER, BURKHARDT, *A.* **202**, 131). — Krystalle (aus Alkohol). F: 225—226° (ZINCKE, BIRSCHEL, *A.* **362**, 227), 213—214° (BA., BU.). Destilliert unzersetzt (BA., BU.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Methylalkohol und Aceton, fast unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (BA., BU.). Löslich in verd. Alkalien (BA., BU.). — Gibt mit Zinkstaub und Eisessig das entsprechende Benzhydrol (Z., BI.). Gibt beim Erhitzen mit Brom auf 150—160° Pentabromphenol (Z., BI.). Liefert mit Eisessig und Salpetersäure (D: 1,5) 6-Brom-2.4-dinitrophenol, in warmem Eisessig mit Natriumnitrit 5.5'-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-benzophenon (Z., BI.). — $BaC_{13}H_4O_3Br_4$. Krystallinisch (BA., BU.).

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-diacetoxy-benzophenon $C_{17}H_{10}O_5Br_4 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br_2)_2CO$. *B.* Durch Kochen von 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzophenon mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, BURKHARDT, *A.* **202**, 132). — Nadeln.

3.3'-Dinitro-4.4'-dioxy-benzophenon $C_{13}H_8O_7N_2 = [HO\cdot C_6H_3(NO_2)]_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon mit Sodalösung auf 135° (CONSONNO, *G.* **34** I, 385). Aus 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethoxy-benzophenon oder 3.3'-Dinitro-4.4'-diäthoxy-benzophenon beim Erhitzen mit Kalilauge auf 175° (C.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 172°. Löslich in Alkohol und Benzol.

3.3'-Dinitro-4.4'-dimethoxy-benzophenon $C_{15}H_{12}O_7N_2 = [CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)]_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon durch Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (C., *G.* **34** I, 384). — Gelbe Krystalle. F: 205°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol.

3.3'-Dinitro-4.4'-diäthoxy-benzophenon $C_{17}H_{16}O_7N_2 = [C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)]_2CO$. *B.* Aus 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon durch Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung (C., *G.* **34** I, 384). — Krystalle (aus Essigsäure oder Alkohol). F: 132°.

5.5'-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-benzophenon $C_{13}H_6O_7N_2Br_2 = [HO\cdot C_6H_2Br(NO_2)]_2CO$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzophenon in warmem Eisessig mit Natriumnitrit (ZINCKE, BIRSCHEL, *A.* **362**, 228). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 246°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Alkalisalze sind orangefarben und ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

5.5'-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-diacetoxy-benzophenon $C_{17}H_{10}O_9N_2Br_2 = [CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_2Br(NO_2)]_2CO$. *B.* Aus 5.5'-Dibrom-3.3'-dinitro-4.4'-dioxy-benzophenon mit Essig-

säureanhydrid (Z., B., *A.* **362**, 228). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig). F: 165°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol.

3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dioxy-benzophenon $C_{13}H_6O_{11}N_4$ = $[HO \cdot C_6H_2(NO_2)_2]_2CO$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 0,5 g 4.4'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetranitro-benzophenon und 5 ccm Alkohol und 0,25 g Na_2CO_3, gelöst in 3 ccm Wasser, unter Druck (CONSONNO, *G.* **34** I, 382). — Gelbe Kryställchen (aus Alkohol). F: 203°. Löslich in warmem Wasser, Alkohol, Äther, Essigsäure.

4.4'-Dimethoxy-thiobenzophenon $C_{15}H_{14}O_2S$ = $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CS$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von 10 g gepulvertem $AlCl_3$ in das Gemisch aus 10 g Anisol und 5 g Thiophosgen unter Kühlung. Man gießt nach 3—4 Stdn. in Eiswasser (GATTERMANN, *B.* **28**, 2869). — Dunkelblaue Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Schwer löslich in kaltem Alkohol mit intensiv blauer Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 4.4'-Dimethoxybenzophenon. Beim Erhitzen mit Kupferpulver auf 210° entsteht Tetrakis-[4-methoxyphenyl]-äthylen.

4.4'-Diäthoxy-thiobenzophenon $C_{17}H_{18}O_2S$ = $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CS$. *B.* Aus Thiophosgen und Phenetol in Gegenwart von $AlCl_3$ (GATTERMANN, *B.* **28**, 2871). — Himmelblaue Blätter (aus Alkohol). F: 118—119°. Die Lösungen sind intensiv violett gefärbt.

4.4'-Dipropyloxy-thiobenzophenon $C_{19}H_{22}O_2S$ = $(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4)_2CS$. *B.* Aus Propyl-phenyl-äther mit Thiophosgen in Gegenwart von $AlCl_3$ (G., *B.* **28**, 2871). — Blaue Blätter (aus absol. Alkohol). F: 105—106°.

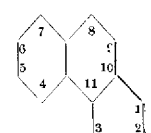
3.3'-Dichlor-4.4'-dimethoxy-thiobenzophenon $C_{15}H_{12}O_2Cl_2S$ = $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Cl)_2CS$. *B.* Aus o-Chlor-anisol und Thiophosgen in Gegenwart von $AlCl_3$ (G., *B.* **28**, 2872). — Moosgrüne Nadeln. F: 178—179°. Die Lösungen sind violett gefärbt.

3.3'-Dichlor-4.4'-diäthoxy-thiobenzophenon $C_{17}H_{16}O_2Cl_2S$ = $(C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3Cl)_2CS$. *B.* Aus o-Chlor-phenetol mit Thiophosgen in Gegenwart von $AlCl_3$ (G., *B.* **28**, 2873). — Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Die Lösungen sind blauviolett gefärbt.

3.3'-Dibrom-4.4'-dimethoxy-thiobenzophenon $C_{15}H_{12}O_2Br_2S$ = $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br)_2CS$. *B.* Aus o-Brom-anisol und Thiophosgen in Gegenwart von $AlCl_3$ (G., *B.* **28**, 2873). — Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°. Löslich in Alkohol mit violetter Farbe.

10. ***1-[4-Oxy-benzyl]-cyclohexadien-(1.4)-dion-(3.6), 2-[4-Oxy-benzyl]-benzochinon-(1.4), [4-Oxy-benzyl]-chinon*** $C_{13}H_{10}O_3$ = $HC{<}^{CH \cdot CO}_{CO \cdot CH}{>}C \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Methyläther, Anisylchinon $C_{14}H_{12}O_3$ = $C_6H_3O_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Anisylhydrochinon (Bd. VI, S. 1135) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (STOLLÉ, MÖRING, *B.* **37**, 3488). — Orangegelbe Blättchen von schwachem, nicht unangenehmem Geruch. F: 43°.



11. ***11-Oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid*** bezw. ***2.11-Dioxy-8-oxo-pentanthren-dihydrid*** bezw. ***8.11-Dioxy-2-oxo-pentanthren-dihydrid*** $C_{13}H_{10}O_3$ (vgl. 2.8.11-Trioxy-pentanthren. Bd. VI, S. 1138). Bezifferung des Kohlenstoffskeletts s. in nebenstehender Formel.

9-Chlor-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid bezw. **9-Chlor-2.11- oder 8.11-dioxy-8 oder 2-oxo-pentanthren-dihydrid** $C_{13}H_9O_3Cl$. *B.* Durch Einw. von starkem Alkali auf 3-Chlor-naphthochinon-(1.4)-acetessigsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1343) (BERTHEIM, *B.* **34**, 1554). — Gelbe Blättchen. F: 140° (Zers.). Zeigt in alkal. Lösung prächtige Fluorescenz.

9-Chlor-11-methoxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid bezw. **9-Chlor-2 oder 8-oxy-11-methoxy-8 oder 2-oxo-pentanthren-dihydrid** $C_{14}H_{11}O_3Cl$ = $C_{13}H_8O_2Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Methylalkohol und verd. Schwefelsäure auf 9-Chlor-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid (s. o.) (B., *B.* **34**, 1555). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 162—164°.

9-Chlor-11-äthoxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid bezw. **9-Chlor-2 oder 8-oxy-11-äthoxy-8 oder 2-oxo-pentanthren-dihydrid** $C_{15}H_{13}O_3Cl$ = $C_{13}H_8O_2Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Alkohol und verd. Schwefelsäure auf 9-Chlor-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid (s. o.) (B., *B.* **34**, 1555). — Bernsteingelbe Tafeln (aus Benzol). F: 175—176°.

9-Chlor-11-isobutyloxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid bezw. **9-Chlor-2 oder 8-oxy-11-isobutyloxy-8 oder 2-oxo-pentanthren-dihydrid** $C_{17}H_{17}O_3Cl = C_{13}H_8O_2Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Blättchen (aus Benzol). F: 140—141° (B., *B.* **34**, 1555).

9-Chlor-11-äthoxy-8 oder 2-oxo-2 oder 8-oximino-pentanthren-tetrahydrid bezw. **9-Chlor-8 oder 2-oxy-11-äthoxy-2 oder 8-oximino-pentanthren-dihydrid** $C_{15}H_{14}O_3NCl = C_{13}H_8OCl(:N \cdot OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 9-Chlor-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid (S. 319) oder 9-Chlor-11-äthoxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid (S. 319) durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (B., *B.* **34**, 1556). — Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

9-Brom-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid bezw. **9-Brom-2.11- oder 8.11-dioxy-8 oder 2-oxo-pentanthren-dihydrid** $C_{13}H_9O_3Br$. *B.* Durch Zufügen des $1-1^1/_2$ fachen Vol. konz. Ätzalkalis zur Lösung von 2 g 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-acetessigsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 1343) in ca. 22 ccm Alkohol (LIEBERMANN, *B.* **33**, 573; L., LANSER, *B.* **34**, 1543). — Gelbe krystallinische Masse. F: ca. 134°. Löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Benzol; leicht löslich in Ätzalkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit intensiv grüner Fluorescenz (LI.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol oder Eisessig 9-Brom-8-oxy-2-oxo-pentanthren-dihydrid bezw. 9-Brom-2-oxy-8-oxo-pentanthren-dihydrid (S. 165) (LI., LA.). Gibt bei Behandlung mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol das Monooxim (s. u.) (LI., LA.). Liefert mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) in Eisessig 9.11-Dibrom-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid (Bd. VII, S. 742); mit Salzsäure entsteht eine analoge Verbindung (LI., LA.). Bei der Acetylierung (bei 55—60°) entsteht eine Verbindung $C_{28}H_{19}O_7Br$ (amorph) (LI., LA.). — Färbt die Haut und tierische Faser intensiv gelb, Seide mit grünlicher Fluorescenz an (LI.).

9-Brom-11-methoxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid bezw. **9-Brom-2 oder 8-oxy-11-methoxy-8 oder 2-oxo-pentanthren-dihydrid** $C_{14}H_{11}O_3Br = C_{13}H_8O_2Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 9-Brom-11-oxy-2.8-dioxo pentanthren-tetrahydrid (s. o.) durch Kochen mit Methylalkohol und 15%iger Schwefelsäure (LIEBERMANN, *B.* **33**, 575). — Hellgelbe, krystallbenzolhaltige Prismen (aus Benzol), die bei 80° verwittern und bei 158° schmelzen.

9-Brom-11-äthoxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid bezw. **9-Brom-2 oder 8-oxy-11-äthoxy-8 oder 2-oxo-pentanthren-dihydrid** $C_{15}H_{13}O_3Br = C_{13}H_8O_2Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 9-Brom-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid mit Alkohol und 15%iger Schwefelsäure, bis die Fluorescenz der Lösung verschwunden ist (LIE., *B.* **33**, 575). — Blättchen (aus Benzol). F: 180°. Unlöslich in Soda, löslich in verd. Ätzalkali mit gelber Farbe.

9-Brom-11-äthoxy-8 oder 2-oxo-2 oder 8-oximino-pentanthren-tetrahydrid bezw. **9-Brom-8 oder 2-oxy-11-äthoxy-2 oder 8-oximino-pentanthren-dihydrid** $C_{15}H_{14}O_3NBr = C_{13}H_8OBr(:N \cdot OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf in Alkohol gelöstes 9-Brom-11-oxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid (s. o.) oder 9-Brom-11-äthoxy-2.8-dioxo-pentanthren-tetrahydrid (s. o.) (LIEBERMANN, *B.* **34**, 1546). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_3$.

1. ***2.4-Dioxy-α-oxo-dibenzyl, [2.4-Dioxy-phenyl]-benzyl-keton, 4-Phenacetyl-resorcin, 2.4-Dioxy-desoxybenzoin*** [1]**,** ***ω-Phenyl-resacetophenon*** $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Phenylessigsäure und Resorcin mit Zinkchlorid bei höchstens 150° (FINZI, *M.* **26**, 1123). Aus Phenylessigsäurechlorid und Resorcin in Nitrobenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid bei 70—80° (F.). Aus Anhydro-7-oxy-2-phenyl-4-benzyl-benzopyranol $C_{22}H_{16}O_2$ (Syst. No. 2410) durch Erhitzen mit wäßr. Natronlauge (BÜLOW, GROTOWSKY, *B.* **35**, 1527). — Blättchen (aus viel siedendem Wasser). F: 115° (B., G.), 114° (korr.) (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln (B., G.; F.) und in Alkalien (F.). — Mit $KMnO_4$ in verd. Alkalicarbonatlösung oder mit FEHLINGscher Lösung in verd. Natronlauge entsteht 2.4-Dioxybenzil (F.). Reduktion mit Natriumamalgam: F.

2.4-Diacetoxy-desoxybenzoin [1] $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-desoxybenzoin und Acetylchlorid in Pyridin (FINZI, *M.* **26**, 1126). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107° (korr.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Äther, in Aceton, Chloroform und Benzol.

2.4-Dioxy-desoxybenzoin-oxim [1] $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-desoxybenzoin durch Kochen mit Hydroxylaminlösung in verd. Alkohol

[1]) Bezifferung des Desoxybenzoins s. Bd. VII, S. 431.

(FINZI, *M.* **26**, 1127). — Gelbliche Nädelchen (aus verd. Alkohol). Sintert bei 110° und schmilzt teilweise bei 170°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Aceton und Äther.

2. ***2.5-Dioxy-α-oxo-dibenzyl, [2.5-Dioxy-phenyl]-benzyl-keton, 2-Phenacetyl-hydrochinon, 2.5-Dioxy-desoxybenzoin***[1], ***ω-Phenyl-chinacetophenon*** $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Hydrochinon mit Phenylessigsäure und Zinkchlorid bei 150° (FINZI, *M.* **26**, 1135). Aus Phenylessigsäurechlorid und Hydrochinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (F.). — Nädelchen. F: 170°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2.5-Dimethoxy-desoxybenzoin[1] $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus je 10 g Hydrochinondimethyläther und Phenylessigsäurechlorid in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (KAUFFMANN, GROMBACH, *A.* **344**, 65). — Hellgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 49°. Kp_{16}: 226—227°. Fluoresciert in alkoh. Lösungsmitteln. — Liefert mit Phenylmagnesiumbromid Phenyl-[2.5-dimethoxy-phenyl]-benzyl-carbinol (Bd. VI, S. 1146).

3. ***3.4-Dioxy-α-oxo-dibenzyl, [3.4-Dioxy-phenyl]-benzyl-keton, 4-Phenacetyl-brenzcatechin, 3.4-Dioxy-desoxybenzoin***[1] $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Phenylessigsäure mit Brenzcatechin und Zinkchlorid bei 140—150° (FINZI, *M.* **26**, 1133). Aus Phenylessigsäurechlorid und Brenzcatechin in Nitrobenzol bei Gegenwart von Aluminumchlorid (F.). — Hellbraune Nadeln (aus Wasser). F: 173°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit 70%iger Kalilauge im Druckrohr auf 180° Toluol und 3.4-Dioxy-benzoesäure.

3.4-Diacetoxy-desoxybenzoin[1] $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 3.4-Dioxy-desoxybenzoin mit Essigsäureanhydrid (FINZI, *M.* **26**, 1136). — Weiße Nädelchen. F: 105° (korr.). Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol, Chloroform.

4. ***4.4'-Dioxy-α-oxo-dibenzyl [4-Oxy-phenyl]-[4-oxy-benzyl]-keton, 4.4'-Dioxy-desoxybenzoin***[1] $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 4.4'-Diamino-tolan oder 4.4'-Diamino-desoxybenzoin durch Diazotierung in schwefelsaurer Lösung und Zersetzung der gebildeten Diazoniumsulfatlösung mit heißem Wasser (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 75). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, Benzin und Wasser; unzersetzt löslich in verd. Natronlauge und Sodalösung. — Gibt bei Einw. von Brom in essigsaurer Lösung 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil.

4.4'-Dimethoxy-desoxybenzoin[1], **Desoxyanisoin** $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man tropft ein Gemisch von 20 g konz. Schwefelsäure und 5 g Wasser in ein Gemisch von 5 g 4.4'-Dimethoxy-tolan und ca. 150 g Eisessig und erwärmt einige Stunden auf 40—50° (WIECHELL, *A.* **279**, 339). Beim Kochen von Hydranisoin $C_{16}H_{18}O_4$ (Bd. VI, S. 1169) mit verd. Schwefelsäure (ROSSEL, *A.* **151**, 40, 42). Aus Anisoin (S. 423) durch Destillation mit Zinkstaub im CO_2-Strom (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 542) oder durch Kochen mit Zinnchlorür, Salzsäure und Alkohol (APITZSCH, *B.* **40**, 1803). Durch Kochen von Anisil (S. 428) mit Zinnchlorür, Salzsäure und Alkohol (A.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 108—109° (W.), 109—111° (A.). — Liefert bei Reduktion mit Zinkstaub in einer Wasserstoffatmosphäre Stilben und 4.4'-Dimethoxy-stilben (I., M.).

4.4'-Diäthoxy-desoxybenzoin[1], **Desoxyphenetoin** $C_{18}H_{20}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4.4'-Diäthoxy-tolan analog dem Desoxyanisoin (WIECHELL, *A.* **279**, 343). — Blättchen (aus Alkohol). F: 102°. Schwer löslich in Ligroin.

4.4'-Diacetoxy-desoxybenzoin[1] $C_{18}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4.4'-Dioxy-desoxybenzoin durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 76). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 125°.

4.4'-Dimethoxy-desoxybenzoin-oxim[1], **Desoxyanisoin-oxim** $C_{16}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Desoxyanisoin durch Kochen mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung (WIECHELL, *A.* **279**, 240). — Prismen (aus verd. Alkohol); Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 125° (W.), 120—121° (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 542).

4.4'-Diäthoxy-desoxybenzoin-oxim[1], **Desoxyphenetoin-oxim** $C_{18}H_{21}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Benzol). F: 119°; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (WIECHELL, *A.* **279**, 342).

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-desoxybenzoin[1] $C_{14}H_8O_3Cl_4 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-tolan durch Erwärmen mit 3 Tln. konz.

---

[1]) Bezifferung des Desoxybenzoins s. Bd. VII, S. 431.

Schwefelsäure (ZINCKE, WAGNER, *A.* **338**, 244). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). F: 249°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Eisessig. In Soda und Alkali farblos löslich.

Diacetat $C_{18}H_{12}O_5Cl_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-desoxybenzoin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., W., *A.* **338**, 245). — Prismen. F: 158—159°. Leicht löslich in heißem Eisessig.

5. ***4.a'-Dioxy-a-oxo-dibenzyl, [4-Oxy-phenyl]-[a-oxy-benzyl]-keton, 4-Oxy-benzoin***[1]) $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ (vgl. auch No. 6).

4-Methoxy-benzoin[1]) $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus ms-Brom-4-methoxy-desoxybenzoin mit Soda in alkoh.-wäßr. Lösung (MEISENHEIMER, JOCHELSON, *A.* **355**, 292). — Farblose Nadeln (aus CS_2 oder Alkohol). F: 108°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Methylalkohol und Äthylalkohol, mäßig in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Gasolin.

6. Derivat des ***4-Oxy-benzoins***[1]) ***oder des 4'-Oxy-benzoins***[1]) $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (vgl. auch No. 5).

4 oder 4'-Methoxy-benzoin[1]), **Benzanisoin** $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Benzaldehyd und Anisaldehyd in 80%igem Alkohol mit HCN (EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1689). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105—106°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, weniger leicht in Äther und Ligroin.

7. ***6.2'-Dioxy-a-oxo-3-methyl-diphenylmethan, [2-Oxy-phenyl]-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 2-Salicoyl-p-kresol, 6.2'-Dioxy-3-methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5.3'.5'-Tribrom-6.2'-dioxy-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_9O_3Br_3 = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Man kondensiert o-Methoxy-benzoesäure mit Methyl-p-tolyl-äther, erwärmt das erhaltene Öl mit $AlCl_3$ auf 100° und behandelt das in Alkalien lösliche Reaktionsprodukt in Eisessig mit Brom (AUWERS, RIETZ, *B.* **40**, 3520). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt bei 190° nach vorhergehendem Erweichen.

8. ***6.4'-Dioxy-a-oxo-3-methyl-diphenylmethan, [4-Oxy-phenyl]-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 6.4'-Dioxy-3-methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 6-Oxy-4'-amino-3-methyl-benzophenon durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und gleichzeitiges Verkochen (AUWERS, RIETZ, *B.* **40**, 3520). Aus 4'-Oxy-6-methoxy-3-methyl-benzophenon mittels $AlCl_3$ bei 150° (AU., R.). — Gelbliche Nädelchen (aus Benzol). F: 150—151°. Die Löslichkeit ist ähnlich der des 4'-Oxy-6-methoxy-3-methyl-benzophenons.

4'-Oxy-6-methoxy-3-methyl-benzophenon $C_{15}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus 6-Methoxy-4'-amino-3-methyl-benzophenon durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und gleichzeitiges Verkochen (AU., R., *B.* **40**, 3519). — Blättchen (aus Benzol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, ziemlich in Benzol, schwer in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 150° 6.4'-Dioxy-3-methyl-benzophenon.

6-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-benzophenon, 2-Anisoyl-p-kresol $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Anissäurechlorid und Methyl-p-tolyl-äther in CS_2 mit $AlCl_3$, neben dem Dimethyläther (AU., R., *B.* **40**, 3517). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 108—109°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, ziemlich in Alkohol, schwer in Ligroin. — Wird beim Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 220° nicht verseift.

6.4'-Dimethoxy-3-methyl-benzophenon $C_{16}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von Anissäurechlorid und Methyl-p-tolyl-äther mit $AlCl_3$ in CS_2, neben 6-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-benzophenon (AU., R., *B.* **40**, 3517). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69—70°. Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, Eisessig, Benzol, ziemlich in Alkohol, schwer in Ligroin.

5.3'-Dibrom-6-oxy-4'-methoxy-3-methyl-benzophenon $C_{15}H_{12}O_3Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Bromieren von 6-Oxy-4'-methoxy-3-methyl-benzophenon in Eisessig (AU., R., *B.* **40**, 3518). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 168° bis 169°. Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform, warmem Benzol, ziemlich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, Ligroin.

x.x.x-Tribrom-6.4'-dioxy-3-methyl-benzophenon $C_{14}H_9O_3Br_3$. *B.* Aus 6.4'-Dioxy-3-methyl-benzophenon und Brom in Eisessig (AU., R., *B.* **40**, 3520). — Gelbe Nädelchen

[1]) Bezifferung des Benzoins s. S. 166.

(aus Eisessig). F: 211,5—212,5°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, ziemlich in Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin.

9. ***2.4-Dioxy-a-oxo-x-methyl-diphenylmethan, Phenyl-[2.4-dioxy-x-methyl-phenyl]-keton, x-Methyl-4-benzoyl-resorcin, x-Methyl-4-benzo-resorcin*** $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$. *B.* Entsteht neben dem Monomethyläther des x-Methyl-4-benzo-resorcins (s. u.) beim Methylieren von 4-Benzo-resorcin mit Methyljodid und alkoh. Kali; man behandelt das Produkt mit verd. Natronlauge, in der nur x-Methyl-4-benzo-resorcin löslich ist (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2305 Anm. 2). — Gelbe Prismen (aus Alkohol); schwach gelbe Blättchen (aus heißem Wasser). F: 176°. Schwer löslich in Wasser.

Monomethyläther $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben x-Methyl-4-benzo-resorcin (s. o.) beim Methylieren von 4-Benzo-resorcin (v. K., T., *B.* **28**, 2306 Anm. 2). — Büschelförmige Nadeln, die sich beim Berühren oder Schütteln in Täfelchen umwandeln (aus verd. Alkohol). F: 125°. Unlöslich in Alkalien.

Methyläther-acetat $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 86° (v. K., T., *B.* **28**, 2307 Anm.).

Diacetat $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 120° (v. K., T., *B.* **28**, 2307 Anm.).

10. ***Phenyl-dioxytolyl-keton, 4-Methyl-x-benzoyl-brenzcatechin*** $C_{14}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$.

Monomethyläther, eso-Benzoyl-kreosol, Benzokreosol $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Benzoat (Syst. No. 901) entsteht aus Kreosolbenzoat durch Erhitzen mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade; man verseift es mit alkoh. Natronlauge (BARTOLOTTI, *G.* **28** II, 285). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°.

Dimethyläther $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Benzokreosol mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali (B., *G.* **28** II, 288). — Flüssig. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck.

Methyläther-acetat, Benzokreosolacetat $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Benzokreosol und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (B., *G.* **28** II, 285). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 77,5°.

11. ***1-Methyl-3-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-cyclohexadien-(3.6)-dion-(2.5)(?), 2-Methyl-6-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-benzochinon-(1.4)(?), 2-Methyl-6-[2-oxy-3-methyl-phenyl]-chinon(?)*** $C_{14}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: $CH_3\cdot C<^{CO}_{HC}>\cdots$ — $CH_3\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup CO \diagdown\\ \\ \diagdown CO \diagup\end{smallmatrix}C$ —$C_6H_3(OH)\cdot CH_3(?)$, Ring: $CH_3\cdot C$, CO, C, CH, CO, HC)

2-Methyl-6-[5-nitro-2-oxy-3-methyl-phenyl]-chinon(?) $C_{14}H_{11}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen des 2-Methyl-6-[2.5-dimethoxy-3-methyl-phenyl]-benzochinon-(1.4)-oxims-(4) (?) (Syst. No. 802) mit der sechsfachen Menge Salpetersäure (D: 1,3) (NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1336). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen.

(Formel: Chinonring $CH_3\cdot C$, CO, C, CH, CO, HC — am C gebunden $C_6H_2(OH)(CH_3)(NO_2)$ (?))

Acetat $C_{16}H_{13}O_6N = CH_3\cdot C_6H_2O_2\cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 143° (N., B., *B.* **31**, 1336).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_3$.

1. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-a-phenyl-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-propan, 2.4-Dioxy-β-phenyl-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Man erhitzt eine innige Mischung von 30 g Hydrozimtsäure, 20 g Resorcin und 30 g geschmolzenem und gepulvertem $ZnCl_2$ 15—20 Minuten auf 140—150° (BARGELLINI, MARANTONIO, *R. A. L.* [5] **17** II, 120; *G.* **38** II, 516). — Nädelchen (aus verd. Essigsäure). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in siedendem Wasser, löslich in konz. Schwefelsäure und Alkalien unter Gelbfärbung. Die wäßr. Lösung gibt mit etwas $FeCl_3$ eine Gelbfärbung.

4-Oxy-2-methoxy- oder 2-Oxy-4-methoxy-β-phenyl-propiophenon $C_{16}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Schütteln einer Lösung von 5 g 2.4-Dioxy-β-phenyl-propiophenon in 15 ccm 15%iger Natronlauge mit 5 g Dimethylsulfat, neben 2.4-Dimethoxy-β-phenyl-propiophenon (B., M., *R. A. L.* [5] **17** II, 122; *G.* **38** II, 518). — Nädelchen (aus Benzol durch Ligroin). F: 74—75°. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure.

2.4-Dimethoxy-β-phenyl-propiophenon $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Neben Oxy-methoxy-β-phenyl-propiophenon (S. 323) durch Schütteln von 2.4-Dioxy-β-phenyl-propiophenon in Natronlauge mit Dimethylsulfat (B., M., *R. A. L.* [5] **17** II, 122; *G.* **38** II, 518). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 103—104°. Löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure, fast unlöslich in warmem Wasser.

2.4-Dioxy-β-phenyl-propiophenon-oxim $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dioxy-β-phenyl-propiophenon in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Na_2CO_3 in Wasser auf dem Wasserbad (B., M., *R. A. L.* [5] **17** II, 122; *G.* **38** II, 519). — Krystallpulver (aus Benzol). F: 171—172°. Schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform, Essigsäure.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-2-acetoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-4-methoxy-2-acetoxy-β-phenyl-propiophenon, 4′-Methoxy-2′-acetoxy-chalkon-dibromid[1]) $C_{18}H_{16}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-2-acetoxy-ω-benzal-acetophenon mit Brom in Schwefelkohlenstoff (Emilewicz, v. Kostanecki, *B.* **32**, 312). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 130,5—131,5°. — Wird von alkoh. Kalilauge in 7-Methoxy-flavon (O = 1) übergeführt.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[4-äthoxy-2-acetoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-4-äthoxy-2-acetoxy-β-phenyl-propiophenon, 4′-Äthoxy-2′-acetoxy-chalkon-dibromid[1]) $C_{19}H_{18}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Äthoxy-2-acetoxy-ω-benzal-acetophenon in Schwefelkohlenstoff mit Brom (E., v. K., *B.* **31**, 698). — Weiße Nadeln. — F: 118—119°. — Geht durch alkoh. Kalilauge in 7-Äthoxy-flavon (O = 1) über.

2. ***[2-Oxy-phenyl]-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, α-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 2-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-[2-acetoxy-phenyl]-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-2-acetoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon, 4-Methoxy-2′-acetoxy-chalkon-dibromid[1]) $C_{18}H_{16}O_4Br_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Acetoxy-ω-anisal-acetophenon mit Brom in Schwefelkohlenstoff (Herstein, v. Kostanecki, *B.* **32**, 319). — Weiße Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 104—105°. — Wird von alkoh. Kalilauge in 3-Oxo-2-anisal-cumaran $C_6H_4{<}^{CO}_{O}{>}C:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ übergeführt.

3. ***[4-Oxy-phenyl]-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 4-Oxy-β-[2-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[2-acetoxy-phenyl]-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-4-methoxy-β-[2-acetoxy-phenyl]-propiophenon, 4′-Methoxy-2-acetoxy-chalkon-dibromid[1]) $C_{18}H_{16}O_4Br_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-ω-[2-acetoxy-benzal]-acetophenon in Schwefelkohlenstoff durch Einw. von Brom (Zwayer, v. Kostanecki. *B.* **41**, 1338). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. — Geht durch alkoh. Kali in 2-Anisoyl-cumaron $C_6H_4{<}^{CH}_{O}{>}C\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ über.

4. ***Phenyl-[β-oxy-β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxy-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, β-Oxy-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

β-Brom-γ-oxy-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, α-Brom-β-oxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon $C_{16}H_{15}O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dibromid des ω-[4-Methoxy-benzal]-acetophenons durch kurzes Erwärmen mit wasserhaltigem Aceton (Werner, Chorower, *B.* **39**, 36). — Strahlig angeordnete Nadeln (aus Ligroin). F: 78°.

β-Brom-γ-methoxy-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, α-Brom-β-methoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon $C_{17}H_{17}O_3Br = C_6H_5\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dibromid des ω-[4-Methoxy-benzal]-acetophenons durch kurzes Kochen mit Methylalkohol (Pond, Shoffstall, *Am. Soc.* **22**, 670; Werner, Chorower, *B.* **39**, 35). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 102° (P., Sch.), 101° (W., Ch.). Schwer löslich in Methylalkohol, leicht in Essigester (P., Sch.). — Gibt beim Erhitzen auf 175° ω-Brom-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon (P., Sch.). Liefert bei kurzem Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure das Dibromid des ω-[4-Methoxy-benzal]-acetophenons (W., Ch.).

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

β-Brom-γ-äthoxy-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, α-Brom-β-äthoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon $C_{18}H_{19}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Dibromid des ω-[4-Methoxy-benzal]-acetophenons durch kurzes Erhitzen mit Alkohol (POND, SHOFFSTALL, *Am. Soc.* **22**, 668; WERNER, CHOROWER, *B.* **39**, 35). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74—75° (P., SCH.), 70° (W., CH.).

β-Nitro-γ-nitrosyloxy-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, α-Nitro-β-nitrosyloxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon, Anisalacetophenon-dinitrür $C_{16}H_{14}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NO_2) \cdot CH(O \cdot NO) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus ω-[4-Methoxy-benzal]-acetophenon in absol. Äther beim Einleiten nitroser Gase (WIELAND, BLOCH, *A.* **340**, 75). — Rotgelber Sirup. — Gibt mit äther. Ammoniak ω-Nitro-acetophenon und Anisaldehyd, mit Natronlauge ω-Nitro-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon.

5. ***4.4'-Dioxy-α-oxo-3.3'-dimethyl-diphenylmethan, Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 4.4'-Dioxy-3.3'-dimethyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von o-Kresol-benzein (Bd. VI, S. 1147) in 3 Tle. schmelzendes Kali (DOEBNER, SCHRÖTER, *A.* **257**, 74). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol.

4.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-benzophenon $C_{19}H_{22}O_3 = [C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)]_2CO$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-thiobenzophenon (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *B.* **28**, 2872). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°.

4.4'-Dimethoxy-3.3'-dimethyl-thiobenzophenon $C_{17}H_{18}O_2S = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)]_2CS$. *B.* Aus Methyl-o-tolyl-äther und Thiophosgen in Gegenwart von $AlCl_3$ (G., *B.* **28**, 2872). — Stahlblau schillernde Nadeln (aus Ligroin). Schmilzt bei etwa 114°. (Wurde nicht in ganz reinem Zustande erhalten). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver Tetrakis-[4-methoxy-3-methyl-phenyl]-äthylen.

4.4'-Diäthoxy-3.3'-dimethyl-thiobenzophenon $C_{19}H_{22}O_2S = [C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)]_2CS$. *B.* Aus Äthyl-o-tolyl-äther und Thiophosgen in Gegenwart von $AlCl_3$ (G., *B.* **28**, 2871). — Olivgrüne, stahlblau schimmernde Nadeln (aus Alkohol); stahlblaue Säulen (aus Ligroin). F: 117—118°. — Beim Erhitzen mit Kupferpulver entsteht Tetrakis-[4-äthoxy-3-methyl-phenyl]-äthylen.

6. ***6.6'-Dioxy-α-oxo-3.3'-dimethyl-diphenylmethan, Bis-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-keton, 6.6'-Dioxy-3.3'-dimethyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Entsteht neben Benzoesäure beim Erhitzen von p-Kresol-phthalein (Syst. No. 2751) mit Kali oberhalb 200° (DREWSEN, *A.* **212**, 344). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105°. Unzersetzt flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther.

7. ***3.3'-Dioxy-α-oxo-4.4'-dimethyl-diphenylmethan, Bis-[3-oxy-4-methyl-phenyl]-keton, 3.3'-Dioxy-4.4'-dimethyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-benzophenon durch Diazotierung in Schwefelsäure und Erhitzen der Diazoniumsulfatlösung (LANGE, ZUFALL, *A.* **271**, 10). — Sublimiert, ohne zu schmelzen, in Blättchen. — Beim Schmelzen mit Kali entsteht 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure (Syst. No. 1072).

8. ***3-Oxy-2-[γ.γ-dimethyl-propenyl]-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4-Oxy-3-[γ.γ-dimethyl-propenyl]-naphthochinon-(1.2)*** $C_{15}H_{14}O_3 =$ $C_6H_4 \langle {CO \cdot C \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3)_2 \atop CO \cdot C \cdot OH}$ bezw. $C_6H_4 \langle {C(OH):C \cdot CH:CH \cdot CH(CH_3)_2 \atop CO —— CO}$, ***Isolapachol*** (Iso-β-lapachol). *B.* Zu der Lösung von 10 g 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) in 175 ccm warmer Essigsäure fügt man 35 ccm Isovaleraldehyd und 50 ccm Salzsäure (*D*: 1,2), erhitzt 20 Minuten auf dem Wasserbade und gießt in Wasser (HOOKER, *Soc.* **69**, 1362). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Kalilauge mit intensiver Purpurfarbe. — Absorbiert, in Chloroform gelöst, Brom; beim Stehen des Bromids mit Alkohol entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel („Isopropylfuran-β-naphthochinon") (Syst. No. 2482).

[Strukturformel: O———C·CH(CH₃)₂ / C=C—CH / CO—CO am Benzolring]

Acetat $C_{17}H_{16}O_4 = C_{15}H_{13}O_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Isolapachol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HOOKER, *Soc.* **69**, 1364). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 74°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

9. ***3-Oxy-2-[γ.γ-dimethyl-allyl]-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4-Oxy-3-[γ.γ-dimethyl-allyl]-naphthochinon-(1.2)*** $C_{15}H_{14}O_3$ = $C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2 \atop CO\cdot C\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4\langle{C(OH):C\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2 \atop CO\text{——}CO}$, ***Lapachol*** (Lapachosäure), ***Grönhartin, Taigusäure.*** Zur Konstitution vgl. PATERNÒ, *G.* **12**, 379; HOOKER, *Soc.* **69**, 1356. — *V.* Im Taigu- oder Lapachoholz, das von verschiedenen südamerikanischen Bignoniaceen (Tecoma) abstammt (PATERNÒ, *G.* **12**, 337; vgl. ARNAUDON, *C. r.* **46**, 1152; *J.* **1858**, 264). Im Bethabarraholz (Westküste von Afrika) (GREENE, HOOKER, *Am.* **11**, 267). Im „Grünherz"-Holz (Grönhart-, Greenheart-Holz) von Surinam (STEIN, *J. pr.* [1] **99**, 1; *J.* **1866**, 651). — *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Behandeln von Chlordihydrolapachol (S. 311) mit verd. Kalilauge (HOOKER, *Soc.* **61**, 626). Durch Behandlung von Brom-β-lapachon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2481) mit Zinkstaub und Alkali (PAT., CABERTI, *G.* **21** I, 375; H., *Soc.* **61**, 615, 642). — *Darst.* Man kocht 10 Tle. des Holzes mit $^1/_2$ Tl. krystallisierter Soda und 80 Tln. Wasser aus und filtriert nach dem Erkalten. Das Ungelöste kocht man noch 2—3 mal mit $^1/_{10}$ Tl. Soda und Wasser aus und fällt die Auszüge durch Salzsäure (PAT., *G.* **12**, 342). Das gefällte rohe Lapachol kocht man mit Bariumhydroxyd oder Magnesiumhydroxyd und Wasser, wobei die Verunreinigungen ungelöst bleiben, läßt erkalten und fällt die filtrierte Lösung durch Salzsäure (PAT., *C.*). — Gelbe Prismen (aus Äther oder Benzol). Monoklin prismatisch (PANEBIANCO, *B.* **10**, 80; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 419). F: 138° (PAT., *G.* **12**, 343), 139,5—140,5° (GR., H.). Kann in einem Gasstrome teilweise sublimiert werden (PAT., *G.* **12**, 343). Sehr leicht löslich in kochendem Alkohol, leicht in heißem Benzol, Chloroform und Eisessig, weniger in Äther, unlöslich in kochendem Wasser (PAT., *G.* **12**, 343). Löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit roter Farbe (PAT., *G.* **12**, 343). Zerlegt bei Siedehitze Erdalkalicarbonate (PAT., *G.* **12**, 343). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PAT., *G.* **19**, 667. — Salpetersäure (D: 1,38) wirkt in der Wärme lebhaft ein und erzeugt große Mengen Phthalsäure (PAT., *G.* **12**, 363). Einw. von eiskalter konz. Salpetersäure s. u. Lapachol liefert beim Glühen mit Zinkstaub Isobutylen und Naphthalin (PAT., *G.* **12**, 365). Mit Zinkstaub in alkal. Lösung entsteht ein sehr unbeständiges Reduktionsprodukt (Hydrolapachol), das sich an der Luft rasch wieder zu Lapachol oxydiert und als Triacetat (s. Bd. VI, S. 1138) isoliert wurde (PAT., MINUNNI, *G.* **19**, 603). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure + Phosphor entstehen α-Lapachan (Formel I) (Syst. No. 2369) und β-Lapachan (Formel II) (H., *Soc.* **69**, 1365). Brom erzeugt Brom-β-lapachon (Syst. No. 2481) (PAT., *G.* **12**, 353; H., *Soc.* **61**, 638) und Dibromdihydrolapachol (S. 311) (H., *Soc.* **61**, 643) und dann Dibrom-β-lapachon (Formel III) und die Bromwasserstoffverbindung des Tribromdihydrolapachols (S. 312) (H., GRAY, *Soc.* **63**, 425, 433). Lapachol liefert in essigsaurer Lösung mit konz. Salzsäure bei 50° Chlordihydrolapachol (S. 311) (H., *Soc.* **61**, 632). Beim Kochen mit einer Mischung von Essigsäure und konz. Salzsäure entsteht α-Lapachon (Formel IV) (Syst. No. 2481) (H., *Soc.* **61**, 635). Beim Lösen von Lapachol in konz. Schwefelsäure bildet sich β-Lapachon (Formel V) (Syst. No. 2481) (PAT., *G.* **12**, 372). Eiskalte konz. Salpetersäure liefert viel β-Lapachon und wenig α-Lapachon (PAT., *G.* **12**, 370; vgl. H., *Soc.* **61**, 619).

Brom-β-lapachon: O—$C(CH_3)_2$—CHBr—CH_2—C=C (Benzolring), CO—CO

I. (Naphthalinring) CH_2—CH_2—$C(CH_3)_2$—O

II. O—$C(CH_3)_2$—CH_2—CH_2 (Naphthalinring)

III. O—$C(CH_3)_2$—CHBr—CH_2—C=C, C_6H_3Br, CO—CO

IV. (Benzolring) CO—C—CH_2—CH_2—$C(CH_3)_2$—O—C—CO

V. O—$C(CH_3)_2$—CH_2—CH_2—C=C (Benzolring), CO—CO

Salze: PATERNÒ, *G.* **12**, 345. — $NH_4C_{15}H_{13}O_3$. Ziegelrote Nadeln. Verliert leicht NH_3. — $NaC_{15}H_{13}O_3 + 5H_2O$. Tiefrote, strahlig-krystallinische Masse. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 15,13 Tle. wasserfreies Salz. Weniger löslich in Alkohol. — $KC_{15}H_{13}O_3$. Tiefrote krystallinische Masse. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 33,28 Tle. Salz. — $AgC_{15}H_{13}O_3$. Scharlachroter pulveriger Niederschlag. — $Ca(C_{15}H_{13}O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Ziegelroter amorpher Niederschlag, der beim Kochen in ein braunes, körniges Pulver übergeht. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 0,222—0,226 Tle. Salz. — $Sr(C_{15}H_{13}O_3)_2 + 1^1/_2H_2O$. Braunroter Niederschlag. — $Ba(C_{15}H_{13}O_3)_2 + 7H_2O$. Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 25,2° 0,24 Tle. wasserfreies Salz. — $Pb(C_{15}H_{13}O_3)_2$. Braunrote Nadeln (aus kochendem Alkohol). In kochendem Alkohol etwas löslich.

Verbindung $C_{19}H_{18}O_5 = C_{15}H_{12}O(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Zur Zusammensetzung vgl. HOOKER, *Soc.* **61**, 624. Zur Frage der Konstitution vgl. H., *Soc.* **69**, 1362, 1377). — *B.* Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von Lapachol mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (PATERNÒ, *G.* **12**, 360; P., MINUNNI, *G.* **19**, 606). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 131—132° (P., *G.* **12**, 360). Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther (P., *G.* **12**, 360). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: P., *G.* **18**, 667. — Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° unverändert (P., *G.* **12**, 361). Unlöslich in kohlensauren Alkalien (P., *G.* **12**, 361). Bei der Einw. von alkoh. Kali entsteht unter gleichzeitiger Oxydation eine Verbindung $C_{15}H_{12}O_3$ (s. u.) (P., *G.* **12**, 361).

Verbindung $C_{15}H_{12}O_3$, Pseudodehydrolapachon, früher als „Isolapachon" beschrieben. Zur Zusammensetzung vgl. HOOKER, *Soc.* **61**, 624. Zur Frage der Konstitution vgl. H., *Soc.* **69**, 1362, 1377. — *B.* Entsteht aus der Verbindung $C_{19}H_{18}O_5$ (s. o.) durch Verseifung mit alkoh. Kali, wobei gleichzeitig Oxydation stattfindet (PATERNÒ, *G.* **12**, 361; P., MINUNNI, *G.* **19**, 608). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141° (P.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in kalten Alkalien (P.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine grüne Färbung, die bald in Purpur übergeht (H., *Soc.* **69**, 1377).

Lapacholacetat $C_{17}H_{16}O_4 = C_{15}H_{13}O_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt 3—4 Minuten ein Gemenge von 2 Tln. Lapachol, 2 Tln. Natriumacetat und 5 Tln. Essigsäureanhydrid, bis dasselbe sich grün zu färben beginnt (PATERNÒ, *G.* **12**, 357). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 82—83°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Äther und in kochendem Alkohol. — Wird schon durch kaltes alkoh. Ammoniak verseift. In der eisessigsauren Lösung erzeugt Brom sofort Brom-β-lapachon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2481).

[Formel: $C(CH_3)_2$, O, CHBr, C, C, CH_2, CO, CO]

Lapacholmonoxim $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_4\langle{}^{CO\text{———}C\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2}_{C(:N\cdot OH)\cdot C\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4\langle{}^{C(OH)\text{===}C\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2}_{C(:N\cdot OH)\cdot CO}$. *B.* Bei 3—4-tägigem Stehen einer alkoh. Lösung von Lapachol mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda (PATERNÒ, MINUNNI, *G.* **19**, 612) oder besser durch Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin zu einer Lösung von Lapachol in 5%iger Natronlauge (HOOKER, WILSON, *Soc.* **65**, 720). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schwärzt

I. [Formel: $C(CH_3)_2$, O, CH_2, C, C, CH_2, C, CO, N·OH]

II. [Formel: CO, C, CH_2, CH_2, C, C, O, $C(CH_3)_2$, N·OH]

sich oberhalb 160° und zersetzt sich völlig bei ca. 180° (H., W.). Sehr leicht löslich in Alkohol (H., W.). — Wird von konz. Schwefelsäure in β-Lapachon-monoxim (Formel I) (Syst. No. 2481) und wenig α-Lapachon-monoxim (Formel II) umgewandelt (H., W.).

6(?)-Brom-3-oxy-2-[$\gamma.\gamma$-dimethyl-allyl]-naphthochinon-(1.4) bezw. **7(?)-Brom-4-oxy-3-[$\gamma.\gamma$-dimethyl-allyl]-naphthochinon-(1.2)** $C_{15}H_{13}O_3Br = C_6H_3Br\langle{}^{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2}_{CO\cdot C\cdot OH}$ bezw. $C_6H_3Br\langle{}^{C(OH):C\cdot CH_2\cdot CH:C(CH_3)_2}_{CO\text{——}CO}$, **Bromlapachol.** *B.* Man zerreibt innig 10 g Dibrom-β-lapachon (Formel III) (Syst. No. 2481) mit 100 ccm 10%iger Natronlauge und trägt unter stetem Schütteln 10 g Zinkstaub ein. Nach 1 Stde. gießt man 1,5 Liter Wasser hinzu und leitet in die abgegossene Lösung einige Stunden Luft

III. [Formel: O, $C(CH_3)_2$, CHBr, C, C, CH_2, C_6H_3Br, CO, CO]

IV. [Formel: $C(CH_3)_2$, O, CH_2, C, C, CH_2, C_6H_3Br, CO, CO]

ein. Die filtrierte Lösung wird dann in verd. Salzsäure gegossen (HOOKER, *Soc.* **65**, 16). — Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). F: 170—171°. — Wird durch trocknes Brom in Chloroformlösung in Dibrom-β-lapachon zurückverwandelt. Löst sich in konz. Schwefelsäure unter Bildung von Brom-β-lapachon (Formel IV).

x-Nitro-lapachol-acetat $C_{17}H_{15}O_6N = O_2N\cdot C_{15}H_{12}O_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von Lapacholacetat mit Salpetersäure (D: 1,48) bei 0° (PATERNÒ, *G.* **12**, 359). — Mennigrote Tafeln (aus Benzol). F: 166—170°.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{18}O_3$.

1. ***Bis-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxo-α.ε-bis-[2-oxy-phenyl]-pentan*** $C_{17}H_{18}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Bis-[α.β-dibrom-β-(2-methoxy-phenyl)-äthyl]-keton, α.β.δ.ε-Tetrabrom-γ-oxo-α.ε-bis-[2-methoxy-phenyl]-pentan, [Bis-(2-methoxy-benzal)-aceton]-tetrabromid $C_{19}H_{18}O_3Br_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr)_2CO$. *B.* Durch Zufügen von Brom zur Chloroformlösung des Bis-[2-methoxy-benzal]-acetons (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **31**, 1511; *J. pr.* [2] **60**, 148; Ж. **31**, 462). — Weiße Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol.

2. ***Bis-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxo-α.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-pentan*** $C_{17}H_{18}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

Bis-[α.β-dibrom-β-(4-methoxy-phenyl)-äthyl]-keton, α.β.δ.ε-Tetrabrom-γ-oxo-α.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-pentan, Dianisalaceton-tetrabromid $C_{19}H_{18}O_3Br_4 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr)_2CO$. *B.* Aus Dianisalaceton und Brom in Chloroform oder Eisessig (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1475). — F: 157—159° (Zers.).

3. ***Bis-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-keton, α.ε-Dioxy-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan*** $C_{17}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$.

Bis-[β-oxy-β-(5-chlor-2-nitro-phenyl)-äthyl]-keton, α.ε-Dioxy-γ-oxo-α.ε-bis-[5-chlor-2-nitro-phenyl]-pentan $C_{17}H_{14}O_7N_2Cl_2 = [O_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2]_2CO$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben Bis-[5-chlor-2-nitro-styryl]-keton und [5-Chlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton bei raschem Eintröpfeln von 14 ccm 2%iger Natronlauge in eine eiskalt gehaltene Lösung aus 25 g 5-Chlor-2-nitro-benzaldehyd, 100 g reinem Aceton und 35—40 ccm Wasser. Man läßt einige Stunden stehen, gießt dann etwas Wasser hinzu und destilliert das Aceton bei möglichst niederer Temperatur ab. Der erhaltene Niederschlag wird mit 10 Tln. absol. Alkohols gekocht und heiß filtriert. Hierbei bleibt Bis-[5-chlor-2-nitro-styryl]-keton ungelöst. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten Bis-[β-oxy-β-(5-chlor-2-nitro-phenyl)-äthyl]-keton. Gelöst bleibt das [5-Chlor-2-nitro-α-oxy-benzyl]-aceton; es wird aus der alkoh. Lösung durch Wasser gefällt (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* **262**, 140). — Weiße, dendritische Gebilde (aus Essigester). Schmilzt bei 207,5—208,5° unter Zersetzung. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Chloroform und Äther, leicht in heißem Alkohol, Benzol, Essigester und Eisessig. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Bis-[5-chlor-2-nitro-styryl]-keton.

Bis-[β-äthylsulfon-β-phenyl-äthyl]-keton, α.ε-Bis-äthylsulfon-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan $C_{21}H_{26}O_5S_2 = [C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2]_2CO$. *B.* Aus dem Kondensationsprodukt von Dibenzalaceton mit Äthylmercaptan durch Oxydation mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **34**, 1401; **35**, 812). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 140—142°. Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol. — Gibt bei 14-tägiger Einw. von Brom in Eisessig bromhaltige Nadeln vom Schmelzpunkt 173°.

Bis-[β-isoamylsulfon-β-phenyl-äthyl]-keton, α.ε-Bis-isoamylsulfon-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan $C_{27}H_{38}O_5S_2 = [C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_5H_{11}) \cdot CH_2]_2CO$. *B.* Aus α.γ.γ.ε-Tetrakis-isoamylthio-α.ε-diphenyl-pentan (S. 329) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Tetrachlorkohlenstofflösung (P., *B.* **35**, 813). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig.

Bis-[β-phenylthio-β-phenyl-äthyl]-keton, α.ε-Bis-phenylthio-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan $C_{29}H_{26}OS_2 = [C_6H_5 \cdot CH(S \cdot C_6H_5) \cdot CH_2]_2CO$. *B.* Durch Kondensation von Dibenzalaceton mit der doppelten Menge Thiophenol mittels HCl (P., *B.* **35**, 813). Aus 2 g Dibenzalaceton und 2 g Thiophenol in Benzol in Gegenwart von Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 23). — Fast farblose Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 139—140° (P.), 134—135° (R.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther und Eisessig (P.).

Bis-[β-phenylsulfon-β-phenyl-äthyl]-keton, α.ε-Bis-phenylsulfon-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan $C_{29}H_{26}O_5S_2 = [C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2]_2CO$. *B.* Aus Bis-[β-phenylthio-β-phenyl-äthyl]-keton (s. o.) durch Oxydation mit $KMnO_4$ (P., *B.* **35**, 814). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, sehr wenig in Wasser.

Bis-[β-benzylsulfon-β-phenyl-äthyl]-keton, α.ε-Bis-benzylsulfon-γ-oxo-α.ε-diphenyl-pentan $C_{31}H_{30}O_5S_2 = [C_6H_5 \cdot CH(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2]_2CO$. *B.* Durch Kondensation von Dibenzalaceton mit Benzylmercaptan mittels HCl und Oxydation des resultierenden Öles mit $KMnO_4$ (POSNER, *B.* **35**, 812). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig.

Diisoamylmercaptol des Bis-[β-isoamylthio-β-phenyl-äthyl]-ketons, α.γ.γ.ε-Tetrakis-isoamylthio-α.ε-diphenyl-pentan $C_{37}H_{60}S_4 = [C_6H_5\cdot CH(S\cdot C_5H_{11})\cdot CH_2]_2C(S\cdot C_5H_{11})_2$. *B.* Aus Dibenzalaceton und Isoamylmercaptan durch Kondensation mit HCl (P., *B.* **35**, 813). — Dunkelgelbes Öl. Gibt bei der Oxydation Bis-[β-isoamylsulfon-β-phenyl-äthyl]-keton (S. 328).

4. ***4'-Oxy-4-isopropyl-benzoin*** $C_{17}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$ oder ***4-Oxy-4'-isopropyl-benzoin***[1] $C_{17}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

4' oder 4-Methoxy-4 oder 4'-isopropyl-benzoin[1] $C_{18}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ oder $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Cuminol und Anisaldehyd mit Kaliumcyanid in 80 %igem Alkohol (EKECRANTZ, AHLQVIST, *C.* **1908** II, 1690). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 81—82°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer löslich in Ligroin.

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_3$.

1. 2.3- oder 3.4-Dioxy-9-oxo-fluoren, 2.3- oder 3.4-Dioxy-fluorenon $C_{13}H_8O_3$, s. nebenstehende Formeln.

[Strukturformeln: Fluorenon mit ·OH ·OH (2.3) oder Fluorenon mit ·OH und OH (3.4)]

Dimethyläther $C_{15}H_{12}O_3 = C_{13}H_6O(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Verkochen einer Lösung von diazotiertem 2'-Amino-3.4-dimethoxy-benzophenon (ULLMANN, DENZLER, *B.* **39**, 4336). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 164°. Leicht löslich mit orangegelber Farbe in Benzol, Eisessig, Chloroform, sehr wenig in Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_3$.

1. ***4-Oxy-α.α'-dioxo-dibenzyl, Phenyl-[4-oxy-phenyl]-diketon, 4-Oxy-benzil*** $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Durch Kochen von 4-Oxy-desoxybenzoin (S. 165) mit Chromsäure in Eisessig (WEISL, *M.* **26**, 992). — Orangefarbige Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 175° (korr.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Die hellgelbe alkoh. Lösung gibt mit Ätzkali eine tief dunkelrote, beim Erhitzen verschwindende Färbung. — Liefert beim Kochen der alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas konz. Salzsäure das Bis-hydrochlorid des 4-Oxy-benzil-dioxims.

4-Methoxy-α-oxo-α'-oximino-dibenzyl, 4-Methoxy-benzil-α'-oxim $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem 4-Methoxy-benzil-α-dimethylacetal-α'-oxim bei 24-stdg. Stehen mit kalter konz. Salzsäure (MEISENHEIMER, JOCHELSON, *A.* **355**, 289). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 130—131°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Wasser und Ligroin. Löst sich in Ätzalkalien mit gelber Farbe. — Wird mit Zinkstaub in alkal. Lösung zu 4-Methoxy-desoxybenzoin reduziert. Gibt beim Kochen mit methylalkoholischem Kali und CH_3I den 4-Methoxy-benzil-α'-oximmethyläther vom Schmelzpunkt 93—94° (s. u.); in einem Falle wurde hierbei der mit diesem Äther stereoisomere Äther vom Schmelzpunkt 79,5° (s. u.) erhalten.

4-Methoxy-α-oxo-α'-methyloximino-dibenzyl, 4-Methoxy-benzil-α'-oximmethyläther $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Beim Kochen von 4-Methoxy-benzil-α'-oxim mit methylalkoholischem Kali und CH_3I (M., J., *A.* **355**, 290). Aus dem 4-Methoxy-benzil-α-dimethylacetal-α'-oximmethyläther beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (M., J.). Aus dem niedriger schmelzenden 4-Methoxy-benzil-α'-oximmethyläther (s. u.) beim Aufbewahren oder beim Erwärmen (M., J.). — Krystalle. F: 93—94°. Leicht löslich. — Wird durch längeres Kochen mit konz. methylalkoholischem Kali unter Bildung von Anissäure gespalten.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Wurde einmal bei der Methylierung des 4-Methoxy-benzil-α'-oxims mit CH_3I und methylalkoholischem Kali erhalten (M., J., *A.* **355**, 290). — Nadeln. F: 79,5°. — Geht beim Liegen oder Erhitzen in den höherschmelzenden 4-Methoxy-benzil-α'-oximmethyläther über.

4.α.α-Trimethoxy-α'-oximino-dibenzyl, 4-Methoxy-benzil-α-dimethylacetal-α'-oxim $C_{17}H_{19}O_4N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 200 ccm

[1]) Bezifferung des Benzoins s. S. 166.

30%iges methylalkoholisches Kali in einem auf 160—170° geheizten Ölbade so lange, bis der größte Teil des Methylalkohols verdampft und die Masse zu einem Brei erstarrt ist, und trägt dann 20 g α'-Nitro-4-methoxy-stilben (Bd. VI, S. 694) auf einmal ein; das Gemisch färbt sich sofort blutrot, verblaßt dann rasch zu Hellgelb; darauf tritt unter Aufschäumen die eigentliche Reaktion ein; man beläßt das Gemisch noch 1—2 Minuten im Ölbade (M., J., *A*. **355**. 286). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 206—208° (Zers.). Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 4-Methoxy-desoxybenzoin. Wird durch kalte konz. Salzsäure zu 4-Methoxy-benzil-α'-oxim verseift. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe unter Bildung von Anissäure. Wird beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Anissäuremethylester übergeführt.

4.α.α-Trimethoxy-α'-methyloximino-dibenzyl, 4-Methoxy-benzil-α-dimethylacetal-α'-oximmethyläther $C_{18}H_{21}O_4N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(O\cdot CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem 4-Methoxy-benzil-α-dimethylacetal-α'-oxim mit CH_3I und methylalkoholischem Kali (MEISENHEIMER, JOCHELSON, *A*. **355**. 288). — Nadeln (aus Methylalkohol). *F*: 82° bis 83°. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln außer Gasolin. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 4-Methoxy-desoxybenzoin.

4-Oxy-α.α'-dioximino-dibenzyl, 4-Oxy-benzil-dioxim $C_{14}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_4\cdot OH$. — Bis-hydrochlorid $C_{14}H_{12}O_3N_2 + 2HCl$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung des 4-Oxy-benzils mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas konz. Salzsäure (WEISL, *M*. **26**, 994). Nadeln. *F*: 155° (korr.) (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem absol. Alkohol, sehr leicht in Wasser und verd. Alkohol, unlöslich in Eisessig.

2. ***1.4-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.4-Dioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.4.9-Trioxy-anthracen, 1.4-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$ $= C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_2(OH)_2$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch 20 Minuten langes Kochen von 1 Tl. Chinizarin mit 2 Tln. rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (D: 1,6) (PLEUS, *B*. **35**, 2924). — Orangerote Nädelchen (aus Alkohol). F: 156°. — Die gelbe, anfangs fluorescierende, alkal. Lösung färbt sich an der Luft unter Bildung von Chinizarin blau. — Gibt beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid 1.4.9-Triacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1139).

3. ***1.5-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.5-Dioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.5.9-Trioxy-anthracen, 1.5-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$ $= HO\cdot C_6H_3{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_3\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_3\cdot OH$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 2 Tln. Anthrarufin mit 1 Tl. rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (PLEUS, *B*. **35**, 2928). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen. — Die gelbe, anfangs grün fluorescierende Lösung in verd. Alkalien färbt sich an der Luft rot. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die bei gelindem Erwärmen grün wird. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 1.5.9-Triacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1139).

4. ***2.3-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.3-Dioxy-anthron-(9)*** bezw. ***2.3.9-Trioxy-anthracen, 2.3-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$ $= C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_2(OH)_2$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch 10 Minuten langes Kochen einer ammoniakalischen Hystazarinlösung mit Zinkstaub (SCHROBSDORFF, *B*. **36**, 2938). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 282°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig. Die Lösungen in Alkalien und Ammoniak sind gelb und fluorescieren schwach grün; sie oxydieren sich an der Luft. — Gibt bei der Acetylierung 2.3.9-Triacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1140).

5. ***2.6-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.6-Dioxy-anthron-(9)*** bezw. ***2.6.9-Trioxy-anthracen, 2.6-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$ $= HO\cdot C_6H_3{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_3\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_3\cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von Anthraflavinsäure mit Zinkstaub und Ammoniak (LIEBERMANN, *B*. **21**, 445). — Nadeln. — Gibt bei der Acetylierung 2.6.9-Triacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1140).

6. ***3.4-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 3.4-Dioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.2.10-Trioxy-anthracen, 3.4-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$ $= C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_2(OH)_2$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_2(OH)_2$, ***Desoxyalizarin***. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, *A*. **349**, 202. — *B.* Bei der Reduktion von Alizarin mit Zinkstaub in

ammoniakalischer Lösung (RÖMER, *B.* **14**, 1260). — *Darst.* Man erwärmt unter häufigerem Schütteln 5,5 g Alizarin, 100 ccm 25%iges Ammoniak, 500 ccm Wasser und 50 g Zinkstaub $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade und filtriert die Lösung in ein Gemisch von 350 ccm Salzsäure (D: 1,19) und 700 ccm Wasser (G., THODE, *A.* **349**, 207). — Blättchen oder gelbe Nadeln (aus Alkohol auf Zusatz von Wasser); die Nadeln enthalten Krystallwasser, das leicht abgegeben wird (R.). F: 208°; nicht sublimierbar (R.). Wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol; die Lösungen fluorescieren nicht; wandelt sich beim Kochen der Lösungen oder bei längerem Stehen der Lösungen an der Luft wieder in Alizarin um (R.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist goldgelb und zeigt nach kurzer Zeit einen scharfen und charakteristischen Absorptionsstreifen bei D, der nach langem Stehen verschwindet (R.). Löst sich leicht in Alkalien mit grüngelber Farbe; ist unlöslich in konz. Sodalösung (R.). — Die Lösungen in Alkalien und Baryt enthalten sehr bald Alizarin (R.). Über Produkte, die bei der Oxydation des Desoxyalizarins in ammoniakalischer Lösung durch Luftsauerstoff entstehen, vgl. PRUD'HOMME, *Bl.* [3] **35**, 75). Desoxyalizarin gibt bei der Acetylierung 1.2.10-Triacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1139) (R.). — Desoxyalizarin hat zeitweilig unter dem Namen Anthrarobin als Heilmittel bei Psoriasis Anwendung gefunden (BEHREND, *Therap. Monatsh.* **1888**, 101; LIEBERMANN, *Therap. Monatsh.* **1888**, 147; WEYL, *J.* **1889**, 2188).

3.4-Dimethoxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 3.4-Dimethoxy-anthron-(9) bezw. **10-Oxy-1.2-dimethoxy-anthracen, 3.4-Dimethoxy-anthranol-(9)** $C_{16}H_{14}O_3$ = $C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$ bezw. $C_6H_4\left\{^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Desoxyalizarin mit Dimethylsulfat und 10%iger Natronlauge (GRAEBE, *B.* **38**, 153; G., THODE, *A.* **349**, 207). Aus Alizarindimethyläther durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak (G.; G., T.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150°; leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig und heißem Alkohol (G.; G., T.). Unlöslich in Natronlauge (G., T.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (G.; G., T.). — Gibt bei der Oxydation mit $Na_2Cr_2O_7$ und Eisessig Alizarindimethyläther (G.; G., T.). Wird von kochender Natronlauge sehr langsam angegriffen (G., T.). Bleibt beim Erhitzen mit 78%iger Schwefelsäure auf 100° unverändert (G., T.).

3.4-Diäthoxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 3.4-Diäthoxy-anthron-(9) bezw. **10-Oxy-1.2-diäthoxy-anthracen, 3.4-Diäthoxy-anthranol-(9)** $C_{18}H_{18}O_3$ = $C_6H_4<^{CO}_{CH_2}>C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2$ bezw. $C_6H_4\left\{^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Desoxyalizarin mit Diäthylsulfat und Natronlauge (GRAEBE, THODE, *A.* **349**, 209). — Gelbe Nadeln. F: 128°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt bei der Oxydation Alizarindiäthyläther.

2.10-Dibrom-3.4-dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.10-Dibrom-3.4-dioxy-anthron-(9) bezw. **3.9-Dibrom-1.2.10-trioxy-anthracen, 2.10-Dibrom-3.4-dioxy-anthranol-(9)** $C_{14}H_8O_3Br_2$ = $C_6H_4<^{CO}_{CHBr}>C_6HBr(OH)_2$ bezw. $C_6H_4\left\{^{C(OH)}_{CBr}\right\}C_6HBr(OH)_2$. *B.* Durch Bromierung von Desoxyalizarin in Eisessig bei 25—30° (BAYER & Co., D. R. P. 117923; *C.* **1901** I, 600). — Gelbliche Krystalle. Löst sich in Natronlauge unter vorübergehender Grünfärbung mit gelber Farbe, die nach und nach in Violett übergeht unter Bildung von Bromalizarin (B. & Co., D. R. P. 117923). Kondensiert sich leicht mit Phenolen unter Entwicklung von HBr zu krystallisierten Farbstoffen, welche Chrombeizen in braungelben oder auch olivgrünen Nuancen anfärben (B. & Co., D. R. P. 117894; *C.* **1901** I, 487).

7. ***2.7- oder 3.6-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.7- oder 3.6-Dioxy-anthron-(9)*** bezw. ***2.7.9- oder 2.7.10-Trioxy-anthracen, 2.7- oder 3.6-Dioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_3$ = $HO\cdot C_6H_3<^{CO}_{CH_2}>C_6H_3\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3\left\{^{C(OH)}_{CH}\right\}C_6H_3\cdot OH$, ***Desoxyisoanthraflavinsäure.*** *B.* Beim Kochen von Isoanthraflavinsäure mit Zinkstaub und Ammoniak (RÖMER, SCHWARZER, *B.* **15**, 1041). — Goldgelbe, stark glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 330°. Unlöslich in Benzol und Wasser; ziemlich schwer löslich in Äther, leicht in Aceton und verd. Alkohol mit gelber Farbe, ohne Fluorescenz. Diese Lösungen oxydieren sich nicht an der Luft. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und grünblauer Fluorescenz. Löslich in verd. Alkalien mit schwach gelbroter Farbe und stark grünblauer Fluorescenz; die Lösungen färben sich an der Luft dunkelrot und enthalten dann Isoanthraflavinsäure. Geht beim Sublimieren z. T. in Isoanthraflavinsäure über, z. T. tritt Verkohlung ein.

2.7- oder 3.6-Diacetoxy-anthron-(9) bezw. **2.7- oder 3.6-Diacetoxy-anthranol-(9)** $C_{18}H_{14}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Desoxyisoanthraflavinsäure, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (R., SCH., *B.* **15**, 1044). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173°. Die Lösung in Alkohol ist farblos und fluoresciert blau. Unlöslich in verd. Alkalien.

8. ***1.8- oder 4.5-Dioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.8- oder 4.5-Dioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.8.9- oder 1.8.10-Trioxy-anthracen, 1.8- oder 4.5-Dioxy-anthranol-(9),*** $C_{14}H_{10}O_3 = HO\cdot C_6H_3{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H_3\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_3\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_3\cdot OH$, ***Chrysanthranol.*** *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 1 Tl. Chrysazin mit 3 Tln. rotem Phosphor und 30 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1.96) (SCHROBSDORFF, *B.* **35**, 2930). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Ligroin). F: 176—177°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig, Ligroin. Löst sich in kalter verd. Kalilauge mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; beim Stehen an der Luft geht infolge Oxydation die gelbe Farbe in Rot über und die Fluorescenz verschwindet. Gibt bei der Acetylierung das 1.8.9- oder 1.8.10-Triacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1140).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_3$.

1. ***Phenyl-[2.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-phenyl-α-[2.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, ω-[2.4-Dioxy-benzal]-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Die Struktur eines ω-[2.4-Dioxy-benzal]-acetophenons ist vielleicht in Betracht zu ziehen für die unter Syst. No. 2406 als 7-Oxy-2-phenyl-benzopyranol (s. nebenstehende Formel) behandelte Pseudobase der 7-Oxy-2-phenyl-benzopyroxoniumsalze.

HO· [Benzolring] CH=CH, O—C(C₆H₅)·OH

2. ***Phenyl-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-phenyl-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, ω-[3.4-Dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4-Dioxy-chalkon*** [1] $C_{15}H_{12}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_5$.

3-Nitro-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3′-Nitro-3.4-dioxy-chalkon [1] $C_{15}H_{11}O_5N = (HO)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von Protocatechualdehyd und 3-Nitro-acetophenon mit HCl und Eingießen der blutroten Flüssigkeit in Eiswasser (RUPE, WASSERZUG, *B.* **34**, 3530). — Gelbe Nadelbüschel (aus verd. Alkohol). F: 217°. Löslich in Alkohol und Aceton. — Färbt auf Tonerdebeize orange, auf gechromter Wolle tief rotbraun.

Diäthyläther $C_{19}H_{19}O_5N = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Durch 6-stdg. Kochen von 3-Nitro-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon (s. o.) mit C_2H_5I und alkoh. Natriumäthylatlösung (R., W., *B.* **34**, 3531). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 103°.

Diacetat $C_{19}H_{15}O_7N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3-Nitro-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (R., W., *B.* **34**, 3531). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser.

3. ***[2-Oxy-phenyl]-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.γ-bis-[2-oxy-phenyl]-α-propylen, 2-Oxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-ω-salicylal-acetophenon, 2.2′-Dioxy-chalkon*** [1] $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Oxy-ω-[2-äthoxy-benzal]-acetophenon, 2′-Oxy-2-äthoxy-chalkon [1] $C_{17}H_{16}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-acetophenon und 2-Äthoxy-benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (BEDNARSKI, V. KOSTANECKI, *B.* **32**, 320). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 61°. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot und gibt eine orangefarbene Lösung.

2-Acetoxy-ω-[2-äthoxy-benzal]-acetophenon, 2-Äthoxy-2′-acetoxy-chalkon [1] $C_{19}H_{18}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 68° (B., v. K., *B.* **32**, 321).

4. ***[4-Oxy-phenyl]-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[4-oxy-phenyl]-α-propylen, 4-Oxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 4-Oxy-ω-salicylal-acetophenon, 2.4′-Dioxy-chalkon*** [1] $C_{15}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

4-Methoxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 4-Methoxy-ω-salicylal-acetophenon, 2-Oxy-4'-methoxy-chalkon[1]) $C_{16}H_{14}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Salicylaldehyd und 4-Methoxy-acetophenon in Alkohol mit 50%iger Natronlauge (ZWAYER, v. KOSTANECKI, *B.* **41**, 1337). — Gelbe Blätter (aus verd. Alkohol). F: 148° (Zers.). Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot und gibt eine rotgelbe Lösung. — Natriumsalz. Orangerote Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in starker Natronlauge.

4-Methoxy-ω-[2-acetoxy-benzal]-acetophenon, 4'-Methoxy-2-acetoxy-chalkon[1]) $C_{18}H_{16}O_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Schwach gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 129—130° (Z., v. K., *B.* **41**, 1337). — Liefert in CS_2 mit Brom das zugehörige Dibromid.

5. ***[2-Oxy-phenyl]-[3-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-[2-oxy-phenyl]-α-[3-oxy-phenyl]-α-propylen, 2-Oxy-ω-[3-oxy-benzal]-acetophenon, 3.2'-Dioxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Oxy-ω-[3-methoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-3-methoxy-chalkon[1]) $C_{16}H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzaldehyd und 2-Oxy-acetophenon in alkoh. Lösung bei Gegenwart von konz. Natronlauge (GUTZEIT, v. KOSTANECKI, *B.* **38**, 933). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 94—95°. — Lagert sich beim Kochen mit alkoh.-wäßr. Schwefelsäure in 3'-Methoxy-4-oxo-flavan (O = 1) um. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

6. ***[2-Oxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-[2-oxy-phenyl]-α-[4-oxy-phenyl]-α-propylen, 2-Oxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenon, 4.2'-Dioxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_3$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Oxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-ω-anisal-acetophenon, 2'-Oxy-4-methoxy-chalkon[1]) $C_{16}H_{14}O_3$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-acetophenon und Anisaldehyd in alkoh. Kali (HERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **32**, 318). — Hellorangefarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 93—94° (H., v. K.). Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot und liefert eine orange Lösung (H., v. K.). — Geht beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure in 4'-Methoxy-4-oxo-flavan (O = 1) über (EDELSTEIN, v. K., *B.* **38**, 1508).

2-Acetoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Acetoxy-ω-anisal-acetophenon, 4-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]) $C_{18}H_{16}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Prismen. F: 84° (HERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **32**, 319).

7. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4-Dioxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.4'-Dioxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Erhitzen von 30 g Zimtsäure mit 20 g Resorcin und 20 g $ZnCl_2$ auf 140—150° (BARGELLINI, MARANTONIO, *R. A. L.* [5] **17**, 124; *G.* **38** II, 521). — Nädelchen (aus siedendem Wasser). F: 175°. Löslich in Benzol.

2-Oxy-4-methoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'-Oxy-4'-methoxy-chalkon[1]), **Benzalpäonol** $C_{16}H_{14}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Päonol und Benzaldehyd in warmem Alkohol mit 50%iger Natronlauge (EMILEWICZ, v. KOSTANECKI, *B.* **32**, 311). — Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105° (E., v. K.). Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot und gibt eine gelbe Lösung (E., v. K.). In verd. warmer Natronlauge mit gelber Farbe löslich (E., v. K.). — Gibt beim Kochen der alkoh. Lösung mit 10%iger Schwefelsäure 7-Methoxy-4-oxo-flavan (O = 1) (v. K., STOPPANI, *B.* **37**, 1180). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (E., v. K.).

2-Oxy-4-äthoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'-Oxy-4'-äthoxy-chalkon[1]) $C_{17}H_{16}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man löst 10 g 2-Oxy-4-äthoxy-acetophenon und 5,9 g Benzaldehyd in 100 g warmem Alkohol und versetzt mit 20 g 50%iger Natronlauge (EMILEWICZ, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 698). — Gelbe Nadeln. F: 104°. — Wird durch kochende Natronlauge zerlegt. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot und gibt eine gelbe Lösung.

2.4-Diäthoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.4'-Diäthoxy-chalkon[1]) $C_{19}H_{20}O_3$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4-Diäthoxy-acetophenon und Benzaldehyd in Alkohol mit 10%iger Natronlauge (KESSELKAUL, v. K., *B.* **29**, 1887). — Spieße (aus Alkohol). F: 92—93°.

4-Methoxy-2-acetoxy-ω-benzal-acetophenon, 4'-Methoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]) $C_{18}H_{16}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84° (EMILEWICZ, v. K., *B.* **32**, 312).

4-Äthoxy-2-acetoxy-ω-benzal-acetophenon, 4'-Äthoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]) $C_{19}H_{18}O_4$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln. F: 74—75° (E., v. K., *B.* **31**, 698).

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

3.5-Dibrom-2.4-dioxy-ω-benzal-acetophenon, 3'.5'-Dibrom-2'.4'-dioxy-chalkon[1] $C_{15}H_{10}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6HBr_2(OH)_2$. *B.* Aus Benzaldehyd und 3.5-Dibrom-2.4-dioxy-acetophenon in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (DAHSE, *B.* **41**, 1622). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

3.5-Dibrom-2.4-dioxy-ω-[3-nitro-benzal]-acetophenon, 3'.5'-Dibrom-3-nitro-2'.4'-dioxy-chalkon[1] $C_{15}H_9O_5NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6HBr_2(OH)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd und 3.5-Dibrom-2.4-dioxy-acetophenon in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (D., *B.* **41**, 1622). — Gelbgrüne Krystalle. F: 236° (Zers.).

3.5-Dibrom-2.4-dioxy-ω-[4-nitro-benzal]-acetophenon, 3'.5'-Dibrom-4-nitro-2'.4'-dioxy-chalkon[1] $C_{15}H_9O_6NBr_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6HBr_2(OH)_2$. F: 228° (D., *B.* **41**, 1622).

8. ***[2.5-Dioxy-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.5-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.5-Dioxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.5'-Dioxy-chalkon***[1] $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.5-Diäthoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.5'-Diäthoxy-chalkon[1] $C_{19}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Diäthoxy-acetophenon und Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von 50%iger Natronlauge (v. KOSTANECKI, LEVY, TAMBOR, *B.* **32**, 329). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 50—51°. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot und gibt eine orange Lösung.

9. ***α.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-propan, 2-Oxy-dibenzoylmethan, 2-Oxy-ω-benzoyl-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2-Äthoxy-dibenzoylmethan, 2-Äthoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 2-Äthoxy-benzoesäure-äthylester und Acetophenon in Gegenwart von Natrium (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **33**, 332). Aus 2-Äthoxy-acetophenon und Benzoesäureäthylester in Gegenwart von Natrium (v. K., T.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 86°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot. — Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht Flavon.

10. ***α.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 4-Oxy-dibenzoylmethan, 4-Oxy-ω-benzoyl-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ bezw. desmotrope Formen.

4-Methoxy-dibenzoylmethan, Benzoyl-anisoyl-methan, 4-Methoxy-ω-benzoyl-acetophenon, ω-Anisoyl-acetophenon bezw. **α-Oxy-γ-oxo-γ-phenyl-α-[4-methoxy-phenyl]-α-propylen, ω-[α-Oxy-anisal]-acetophenon, β-Oxy-4-methoxy-chalkon**[1] $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisalacetophenon-dibromid (S. 181) durch Einw. von 2 Mol.-Gew. Natriummethylat in Methylalkohol und Kochen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (POND, MAXWELL, NORMANN, *Am. Soc.* **21**, 966; P., SHOFFSTALL, *Am. Soc.* **22**, 673). — Blättchen (aus Alkohol). F: 130—131° (P., S.), 131—132° (P., M., N.). Kp_{44}: 284—286° (P., S.). Schwer löslich in Methylalkohol, Alkohol und Äther, leicht in Chloroform (P., M., N.). Sehr wenig löslich in Natronlauge (P., M., N.). Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv rotviolett (P., M., N.). — Gibt bei der Einw. nitroser Gase auf die äther. Lösung Bisnitroso-benzoyl-anisoyl-methan (s. u.) und Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-triketon (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 1534). Liefert in Chloroform mit Amylnitrit und Salzsäure α.γ-Dioxo-β-oximino-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (WI., B.). Gibt in siedendem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin 3-Phenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-isoxazol (P., S.). — Färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an (WERNER, *B.* **41**, 1067). — Kupfersalz $CuC_{32}H_{26}O_6 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot O]_2Cu$. *B.* Beim Hinzufügen einer alkoh. Kupferacetatlösung zu einer siedenden alkoh. Lösung von Benzoyl-anisoyl-methan (P., S.). Hellgrüne Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 247—249° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, CS_2, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol. Wird durch verd. Salzsäure leicht in $CuCl_2$ und Benzoyl-anisoyl-methan zerlegt.

Bisnitroso-benzoyl-anisoyl-methan $C_{32}H_{26}O_8N_2 = N_2O_2[-CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3]_2$. *B.* Durch Sättigung einer absol. äther. oder benzolischen Lösung des Benzoyl-anisoyl-methans mit nitrosen Gasen, neben Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-triketon (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 1534). — Hellgelbes Krystallpulver. F: 115—116° (Zers.). — Gibt bei der Spaltung mit Alkalien α.γ-Dioxo-β-oximino-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan.

Benzoyl-anisoyl-brommethan, ω-Brom-ω-anisoyl-acetophenon $C_{16}H_{13}O_3Br = C_6H_5 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoyl-anisoyl-methan und 1 Mol.-Gew. Brom in Äther (POND, SHOFFSTALL, *Am. Soc.* **22**, 684). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128°. Löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

4-Methoxy-ω-[α-phenylthio-benzal]-acetophenon, 4'-Methoxy-β-phenylthio-chalkon[1], **α-Phenylthio-β-anisoyl-styrol** $C_{22}H_{18}O_2S = C_6H_5\cdot C(S\cdot C_6H_5):CH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2 g Phenyl-anisoyl-acetylen (S. 199) und 1 g Thiophenol in Benzol in Gegenwart von Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 467). — Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 121—122°.

11. ***β-Oxy-α.γ-dioxo-α.γ-diphenyl-propan, Dibenzoylcarbinol*** $C_{15}H_{12}O_3 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot OH$.

β-Acetoxy-α.γ-dioxo-α.γ-diphenyl-propan, Dibenzoylcarbinacetat $C_{17}H_{14}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei $^3/_4$-stdg. Kochen von Dibenzoyl-brom-methan mit Eisessig und entwässertem Kaliumacetat (DE NEUFVILLE, V. PECHMANN, *B.* **23**, 3377). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 94°. Unlöslich in Ligroin.

12. ***4-Oxy-α.α'-dioxo-3-methyl-dibenzyl, Phenyl-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-diketon, 4-Oxy-3-methyl-benzil*** $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methyl-desoxybenzoin und CrO_3 in Eisessig (BLAU, *M.* **26**, 1157). — Amorph. F: 182—183°. Schmilzt in siedendem Wasser. Löslich in Eisessig und Alkohol.

Dioxim $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$. — Bis-hydrochlorid $C_{15}H_{14}O_3N_2 + 2HCl$. *B.* Aus 4-Oxy-3-methyl-benzil in siedendem Alkohol, salzsaurem Hydroxylamin und etwas konz. Salzsäure (B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Sehr leicht löslich in Alkohol, kaltem Wasser, schwer in Äther, sehr wenig in kaltem Eisessig.

13. ***2.4-Dioxy-9 oder 10-oxo-1-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.4-Dioxy-1-methyl- oder 1.3-Dioxy-4-methyl-anthron-(9)*** bezw. ***2.4.9- oder 2.4.10-Trioxy-1-methyl-anthracen, 2.4-Dioxy-1-methyl- oder 1.3-Dioxy-4-methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O_3 = C_6H_4{<}{CO \atop CH_2}{>}C_6H(OH)_2\cdot CH_3$ bezw. $C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H(OH)_2\cdot CH_3$[2]. *B.* Durch Kochen des Rubiadinmonomethyläthers (S. 468) mit Jodwasserstoffsäure (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* **91**, 1912). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 235°.— Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure Rubiadin (S. 468).

14. ***4.5-Dioxy-9 oder 10-oxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), 4.5-Dioxy-2-methyl- oder 1.8-Dioxy-3-methyl-anthron-(9)*** bezw. ***4.5.9- oder 4.5.10-Trioxy-2-methyl-anthracen, 4.5-Dioxy-2-methyl- oder 1.8-Dioxy-3-methyl-anthranol-(9)*** $C_{15}H_{12}O_3 = C_{15}H_{10}O(OH)_2$ bezw. $C_{15}H_9(OH)_3$. *B.* Aus Aloe-emodin mit Jodwasserstoffsäure (HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 386[3]). — F: 182°. Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine olivgrüne Färbung.

15. ***x.x-Dioxy-9 oder 10-oxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), x.x-Dioxy-2 oder 3-methyl-anthron-(9), Chrysophansäureanthron, „Chrysophanhydranthron"*** bezw. ***x.x.9- oder x.x.10-Trioxy-2-methyl-anthracen, x.x-Dioxy-2 oder 3-methyl-anthranol-(9), Chrysophansäureanthranol, Chrysophananthranol*** (x.x = 4.5 oder 1.8)[4] $C_{15}H_{12}O_3 = C_{14}H_7O(OH)_2\cdot CH_3$ bezw. $C_{14}H_6(OH)_3\cdot CH_3$ („Chrysarobin")[5].

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

[2]) Zur Konstitution vgl. die Anmerkung bei Rubiadinmonomethyläther (S. 468).

[3]) OESTERLE (*Ar.* **249**, 448) zeigt nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910], daß bei dieser Reaktion Chrysophansäureanthron (F: 206°) entsteht.

[4]) Da nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] die Konstitution des Chrysophanols gänzlich aufgeklärt worden ist (s. S. 470 Anm. 1), so ist Chrysophansäureanthron als 4.5-Dioxy-9 oder 10-oxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10) bezw. als desmotropes Trioxymethylanthracen anzusehen. Vgl. auch EDER, HAUSER, *Ar.* **263**, 330.

[5]) Über Begleitstoffe, die sich in der Droge Chrysarobin neben Chrysophansäureanthron finden, vgl. die (z. T. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen) Arbeiten von HESSE (*A.* **309**, 53; **388**, 65, 88; **413**, 350, 370; *J. pr.* [2] **77**, 384); JOWETT, POTTER (*Soc.* **81**, 1577); OESTERLE, JOHANN (*Ar.* **248**, 486); O. FISCHER, FALCO, GROSS (*J. pr.* [2] **83**, 208); TUTIN, CLEWER (*Soc.* **101**, 290; *P. Ch. S.* No. 419; *C.* **1914** I, 388); EDER (*Ar.* **253**, 1, 31; **254**, 1, 30; EDER, HAUSER, *Ar.* **263**, 321). — Gereinigtes Chrysarobin wird in der pharmazeutischen Literatur fälschlich auch als Chrysophansäure (Acidum chrysophanicum crudum, Acid. chrysophanic. medicinale) bezeichnet. Dieser Mißbrauch geht auf ATTFIELD zurück (*Pharm. Journ. Trans.* [3] **5**, 722; *J.* **1875**, 843), der irrtümlich als Hauptbestandteil der Droge Chrysarobin die Chrysophansäure $C_{15}H_{10}O_4$ (Chrysophanol, S. 470) ansah.

Zur Zusammensetzung vgl HESSE, *A.* **309**, 57, 60; vgl. dazu JOWETT, POTTER, *Soc.* **81**, 1576. — Die Konstitution des Chrysophansäureanthrons folgt aus der des Chrysophanols (S. 470).

V. In dem Araroba- oder Goapulver (Ausscheidungen in den Stammhöhlen verschiedener Andira-Arten, besonders der Andira Araroba Ag.) (LIEBERMANN, SEIDLER, *A.* **212**, 29; H., *A.* **309**, 53); findet sich daher in dem durch Extraktion jenes Pulvers gewonnenen Chrysarobin des Handels (H., *A.* **309**, 56; J., P., *Soc.* **81**, 1575). — *B.* Beim Eintragen von rauchender Salzsäure in ein siedendes Gemisch aus Chrysophanol, Eisessig und Zinn (L., *B.* **21**, 436). Aus Chrysophanol mit Zinkstaub und Ammoniak (L., *B.* **21**, 439). Beim Kochen von Chrysophanol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (H., *A.* **284**, 194).

Hellgelbe Blättchen (aus Benzol oder aus Eisessig + Alkohol); citronengelbe Blättchen (aus Essigester). F: 200—206° (L., *B.* **21**, 437). F: 202° (korr.) (J., P., *Soc.* **81**, 1578). F: 205—210° (H., *A.* **309**, 61). Schwer löslich in kaltem Benzol, Alkohol, Eisessig, Ligroin, leichter in der Wärme (J., P.). Unlöslich in wäßr. Sodalösung (J., P.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (L., SEID., *A.* **212**, 31; J., P., *Soc.* **81**, 1578). Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ dunkelrotbraun (H., *A.* **309**, 61), braun (J., P., *Soc.* **81**, 1578). Löst sich in wäßr. Alkalien mit gelber Farbe; die Lösung nimmt an der Luft unter Rotfärbung Sauerstoff auf und enthält dann Chrysophanol (L., SEID., *A.* **212**, 31, 36; L., *B.* **21**, 436; H., *A.* **309**, 61; J., P., *Soc.* **81**, 1578, 1580). Über die Oxydation des Handels-Chrysarobins durch Luftsauerstoff in Gegenwart von alkal. Substanzen vgl. auch MARFORI, *C.* **1900** I, 1292; SCHAER, *Ar.* **243**, 210. 0,05—0,1 g geben mit 0,2—0,3 g Natriumsuperoxydhydrat und 5 ccm Alkohol nach 4—6 Minuten durch Zusatz von 15 ccm Wasser eine beständige Weinfarbe, die durch Essigsäure gelb wird (ALVAREZ, *Chem. N.* **94**, 297). Chrysophansäureanthron gibt bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) Tetranitrochrysophanol (L., SEID., *A.* **212**, 40). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub β-Methyl-anthracen (L., SEID., *A.* **212**, 34; J., P., *Soc.* **81**, 1580; O. FI., *J. pr.* [2] **79**, 556, 557, 560; O. FI., FALCO, GROSS, *J. pr.* [2] **83**, 209). Bleibt bei 1-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) auf 120° unverändert (J., P.). Gibt bei 4-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid das Diacetat des Chrysophansäureanthrons[1]) (s. u.) neben dem x.x.9- oder x.x.10-Triacetoxy-2-methyl-anthracen (Bd. VI, S. 1142) (J., P., *Soc.* **81**, 1579); letztere Verbindung entsteht ausschließlich beim Acetylieren des Chrysophansäureanthrons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (J., P., *Soc.* **81**, 1579; vgl. auch H., *A.* **309**, 61).

Diacetat[1]) $C_{19}H_{16}O_5 = C_{14}H_7O(O\cdot CO\cdot CH_3)_2\cdot CH_3$. *B.* Bei 4-stdg. Kochen von Chrysophansäureanthron mit Acetanhydrid (JOWETT, POTTER, *Soc.* **81**, 1579). — F: 193°.

4. 2-Oxy-1³.1²'-dioxo-1-[1²-ätho-buten-(1¹)-yl]-naphthalin, β.δ-Dioxo-γ-{[2-oxy-naphthyl-(1)]-methylen}-pentan, 1-[β.β-Diacetyl-vinyl]-naphthol-(2), ms-{[2-Oxy-naphthyl-(1)]-methylen}-acetylaceton $C_{16}H_{14}O_3$, s. nebenst. Formel.

$CH:C(CO\cdot CH_3)_2$ · OH (Naphthalinring)

B. Aus 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) und Acetylaceton in Alkohol in Gegenwart von einigen Tropfen Piperidin (KNOEVENAGEL, SCHROETER, *B.* **37**, 4489). — Gelblichbraune Nadeln. F: 137°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in warmem Äther, unlöslich in Ligroin.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_3$.

1. ***α.γ-Dioxo-α-phenyl-β-[α-oxy-benzyl]-butan, α-[α-Oxy-benzyl]-α-benzoyl-aceton*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$.

α-[α-Isoamylthio-benzyl]-α-benzoyl-aceton $C_{22}H_{26}O_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(S\cdot C_5H_{11})\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzal-α-benzoyl-aceton und Isoamylmercaptan in Petroläther in Gegenwart von Piperidin (RUHEMANN, *Soc.* **87**, 22). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104—105°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol.

α-[α-Phenylthio-benzyl]-α-benzoyl-aceton $C_{23}H_{20}O_2S = C_6H_5\cdot CO\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(S\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Benzal-α-benzoyl-aceton und Phenylmercaptan in Benzol in Gegenwart von Piperidin (R., *Soc.* **87**, 21). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°. Schwer löslich in Alkohol.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wird von HESSE (*A.* **388**, 74) nachgewiesen, daß das Chrysophansäureanthron-diacetat von JOWETT, POTTER ein Gemisch von unverändertem Chrysophansäureanthron oder niedriger acetylierten Produkten desselben mit x.x.9- oder x.x.10-Triacetoxy-2-methyl-anthracen (Bd. VI, S. 1142) war.

2. ***β-Oxy-α.δ-dioxo-α.β-diphenyl-pentan, Phenyl-acetonyl-benzoyl-carbinol, Acetonbenzil*** $C_{17}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen von 55 g Benzil mit 30 g (in Form der Disulfitverbindung gereinigtem) Aceton, das eine Spur Alkohol enthalten muß, und $^1/_4$—$^1/_2$ ccm wäßr. Kalilauge (D: 1,27) (JAPP, MILLER, *B.* **18**, 179; *Soc.* **47**, 21; J., KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 673 Anm.). — Prismen (aus Äther). F: 78°; leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol (J., M.). — Zerfällt bei 200° glatt in Benzil und Aceton (J., M.). Liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch Benzoesäure und Essigsäure (J., M.). Verbindet sich mit Ammoniak zum Monimid $C_{17}H_{17}O_2N$ (s. u.) und mit Hydroxylamin zum Monoxim $C_{17}H_{17}O_3N$ (s. u.) (J., M.). Gibt in Aceton mit einem Überschuß wäßr. Kalilauge (D: 1,27) Anhydroacetonbenzil (S. 201) (J., M.; vgl. J., BURTON, *Soc.* **51**, 420; J., LANDER, *Soc.* **71**, 125). Wird durch alkoh. Kalilauge in Anhydroacetondibenzil $C_{31}H_{24}O_4$ (S. 487) übergeführt (J., M.; vgl. J., FINDLAY, *Soc.* **75**, 1021).

Monoimid $C_{17}H_{17}O_2N = C_{17}H_{16}O_2(:NH)$. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniakgas in eine äther. Lösung von Acetonbenzil (JAPP, MILLER, *B.* **18**, 180; *Soc.* **47**, 24). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 176°.

Monoxim $C_{17}H_{17}O_3N = C_{17}H_{16}O_2(:N \cdot OH)$. *B.* Bei 2-tägigem Stehen einer alkoh. Lösung von Acetonbenzil mit einer konz. wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Soda (J., M., *B.* **18**, 181; *Soc.* **47**, 24). — Krystalle (aus Alkohol). F: 146°. Mäßig löslich in heißem Benzol, schwer in Äther.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{18}O_3$.

1. ***α-Oxy-γ.δ-dioxo-α.ζ-diphenyl-hexan*** $C_{18}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

ε.ζ-Dibrom-α-oxy-γ.δ-dioxo-α.ζ-diphenyl-hexan $C_{18}H_{16}O_3Br_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. ζ-Oxy-γ.δ-dioxo-α.ζ-diphenyl-α-hexylen $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, gelöst in CS_2, und 2 At.-Gew. Brom (P. SCHMIDT, *B.* **28**, 1211). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 127° unter Zersetzung.

2. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[4-isopropyl-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-propylen, 2.4-Dioxy-ω-cuminal-acetophenon, 2′.4′-Dioxy-4-isopropyl-chalkon*** $C_{18}H_{18}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Oxy-4-methoxy-ω-cuminal-acetophenon, 2′-Oxy-4′-methoxy-4-isopropyl-chalkon $C_{19}H_{20}O_3 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Cuminol und Päonol in alkoh.-alkal. Lösung (v. KOSTANECKI, *B.* **40**, 3671). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 104°. — Gibt beim Kochen der alkoh. Lösung mit verd. Salzsäure 7-Methoxy-4-oxo-4′-isopropyl-flavan (O = 1). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

7. 1.3-Bis-[α-oxy-benzyl]-cyclohexanon-(2) $C_{20}H_{22}O_3$ =

$$H_2C\left\langle\begin{matrix} CH_2—CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \\ \quad >CO \\ CH_2—CH \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5 \end{matrix}\right.$$

. *B.* Aus Cyclohexanon und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in äußerst verd. wäßr.-alkal. Lösung (WALLACH, *C.* **1908** I, 638). — Farblos. F: 161—162°.

8. Phenyl-di-[campheryl-(3)]-carbinol $C_{27}H_{36}O_3$ =

$$\left[C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} CO \\ | \\ CH— \end{matrix}\right.\right]_2 C(C_6H_5) \cdot OH.$$

B. Aus α-Brom-campher, Benzoesäure-ester, -chlorid oder -anhydrid und Magnesium in Äther, neben anderen Produkten (MALMGREN, *B.* **36**, 2640). — Schuppen (aus verd. Alkohol); Prismenaggregate (aus 96%igem Alkohol); Tetraeder (aus Ligroin). F: 155—156°. Leicht löslich, außer in Ligroin.

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_3$.

1. ***2-Oxy-anthrachinon-(1.4)*** $C_{14}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-anthrachinon-(1.4)-anil-(4) mit einem Gemisch von gleichen Volumteilen konz. Salzsäure und Wasser auf 140—150° (LAGODZINSKI, *A.* **344**, 91). — Dunkelgelbe

[Strukturformel: Naphthalingerüst mit Ring aus CO, C·OH, CH, CO]

Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich gegen 230°; zersetzt sich gegen 235°. Sublimiert fast ohne Zersetzung. Löslich in wäßr. Alkalilösung und in Sodalösung. Die Alkalisalze sind hell orangegelb. Die ammoniakalische Lösung gibt mit $CaCl_2$, $BaCl_2$ und $AgNO_3$ rotgelbe Niederschläge. Reduziert in der Wärme ammoniakalische Silberlösung. Konz. Schwefelsäure löst mit himbeerroter Farbe.

2-Acetoxy-anthrachinon-(1.4) $C_{16}H_{10}O_4 = C_{14}H_7O_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-anthrachinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid (L., *A.* **344**, 92). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188°.

2. ***1-Oxy-anthrachinon, Erythrooxyanthrachinon*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Neben 2-Oxy-anthrachinon aus m-Oxy-benzoesäure und Benzoesäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure, die ca. 10% Wasser enthält, auf 180—200° (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *A.* **240**, 262). Neben 2-Oxy-anthrachinon bei starkem Erhitzen von Phenol mit Phthalsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 969). Neben 2-Oxy-anthrachinon aus 2-[3-Oxy-benzoyl]-benzoesäure durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (Basler chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* **1904** I, 328). Aus 1 oder 4-Oxy-9.10-dihydro-anthranol-(9) (Bd. VI, S. 1027) durch Kochen mit Eisessig, Braunstein und verd. Schwefelsäure (LIEB., GIESEL, *B.* **10**, 611; *A.* **212**, 20; vgl. LIEB., *B.* **11**, 1610 Anm.). Beim Verschmelzen von 1-Brom-anthrachinon mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser bei höchstens 160° (v. PECHMANN, *B.* **12**, 2127). Aus 1-Nitro-anthrachinon durch Erhitzen mit Calciumhydroxyd und Wasser unter Druck auf 190—200° (BAYER & Co., D. R. P. 158891; *C.* **1905** I, 842) oder durch Kochen mit Pyridin (BAY. & Co., D. R. P. 145238; *C.* **1903** II, 1099). Beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Wasser und Ätzalkalien oder Erdalkalien (BAY. & Co., D. R. P. 172642; *C.* **1906** II, 471) oder Alkalicarbonaten unter Druck (BAY. & Co., D. R. P. 197649; *C.* **1908** I, 1749). Durch Diazotieren von 1-Amino-anthrachinon und Zersetzung der Diazolösung (ROEMER, *B.* **15**, 1793; Höchster Farbw., D. R. P. 97688; *C.* **1898** II, 696). Aus 1-Oxy-2-amino-anthrachinon durch Behandlung mit nitrosen Gasen (aus As_2O_3 + Salpetersäure) in alkoh. Lösung (v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 147, 148). Aus 1-Oxy-2-amino-anthrachinonimid $C_6H_4{<}{\substack{CO\\C(:NH)}}{>}C_6H_2(NH_2) \cdot OH$ (Syst. No. 1878) (vgl. SCHOLL, PARTHEY, *B.* **39**, 1201) auf gleiche Weise (v. PER.). Durch Behandeln von 1-Oxy-8-amino-anthrachinon in siedendem Alkohol mit salpetriger Säure (aus $NaNO_2$ + verd. Schwefelsäure) (SCHROBSDORFF, *B.* **36**, 2936). Aus 1-Oxy-anthrachinon-diazoniumsulfat-(4) durch Erwärmen mit Alkohol (BAY. & Co., D. R. P. 161954; 163517; *C.* **1905** II, 184, 1207). Beim Erhitzen von 4-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1442) auf 270° (BIRUKOW, *B.* **20**, 2438).

Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (v. PECHM.), 191° (LIEB., GIES.), 193° (BI.). Sublimiert in orangeroten Nadeln (v. PECHM.). Sublimationsgeschwindigkeit: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 237, 257. Mit Wasserdämpfen etwas flüchtig (LIEB., GIES.). Löst sich in Alkohol (v. PECHM.), leicht mit gelber Farbe in Benzol und Äther (ROEMER). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: v. PECHM., *B.* **12**, 2128. Fast unlöslich in kaltem Ammoniak, vollständig löslich in heißem Ammoniak, löslich in Kalilauge mit rotgelber Farbe (ROEMER). Gibt mit Baryt einen roten, unlöslichen Bariumlack, der durch Kohlendioxyd zerlegt wird (BAEYER, CARO; v. PECHM.). Zersetzt nicht Bariumcarbonat beim Kochen mit Wasser (BAEYER, CARO). — Beim Erhitzen von Erythrooxyanthrachinon mit einer Lösung von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 180—200° entsteht Chinizarin (BAY. & Co., D. R. P. 162792; *C.* **1905** II, 1062). Erythrooxyanthrachinon liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Phthalsäure (v. PECHM.). Liefert, in Schwefelsäuremonohydrat unter Zusatz von Borsäure gelöst, mit Salpeterschwefelsäure 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 163042; *Frdl.* **8**, 268; *C.* **1905** II, 1062); wird durch Erwärmen mit der ca. 4-fachen Menge Salpetersäure (42° Bé) in 2.4-Dinitro-1-oxy-anthrachinon übergeführt (Höchster Farbw., D. R. P. 183332; *C.* **1907** II, 765). Gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt auf eine 30° nicht übersteigende Temperatur zunächst Anthrarufin (BAY. & Co., D. R. P. 97674; *Frdl.* **5**, 261; *C.* **1898** II, 694), dann 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 67063, 97674; *Frdl.* **3**, 203; **5**, 261; *C.* **1898** II, 694). Wird durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt auf 90—100° bis zur Wasserlöslichkeit (BAY. & Co., D. R. P. 127438; *Frdl.* **6**, 371) oder auf 150° (v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515), in 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1577) übergeführt. Erwärmt man Erythrooxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt auf 110—120°, bis keine wesentlichen Mengen der Monosulfonsäure mehr vorhanden sind, so erhält man 1-Oxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.4) (Syst. No. 1577) (BAY. & Co., D. R. P. 141296; *Frdl.* **7**, 195). Erythrooxyanthrachinon läßt sich durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs in Alizarin (BAEYER, CARO; v. PECHM.; ROEMER; vgl. BAY. & Co., D. R. P. 167461; *C.* **1906** I, 1068) und Bis-[1-oxy-anthrachinon-

(9.10)-yl-(2)][1]) (Hauptprodukt) (Syst. No. 863) (BAY. & Co., D. R. P. 167461; *C.* **1906** I, 1068) überführen. Erythrooxyanthrachinon gibt bei der Reduktion mit Zinn, Eisessig und etwas konz. Salzsäure α-Oxy-anthranol (S. 189) (LIEB., MAMLOCK, *B.* **38**, 1795). Liefert mit benzolischer Jodwasserstofflösung eine Jodjodwasserstoff-Verbindung des α-Oxy-anthranols (S. 190) (LIEB., MAMLOCK, *B.* **38**, 1794). — Bei der Chlorierung des Erythrooxyanthrachinons mit Alkalichlorat und Salzsäure in heißer verd. Essigsäure (BAY. & Co., D. R. P. 131403; *Frdl.* **6**, 329; *C.* **1902** II, 80) oder in verd. Schwefelsäure bei 110—115° (WEDEKIND & Co., D. R. P. 202770; *Frdl.* **9**, 684; *C.* **1908** II, 1752) wird ein aus 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon und unverändertem Erythrooxyanthrachinon bestehendes Gemisch erhalten (BAY. & Co., Privatmitteilung). Die Bromierung des Erythrooxyanthrachinons in Eisessig mittels Natriumbromats und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) führt zum 4-Brom-1-oxy-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 131403; *Frdl.* **6**. 329; *C.* **1902** II, 80). Erythrooxyanthrachinon färbt chromierte Wolle rot; auch chromierte Baumwolle wird angefärbt (MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1353; vgl. LIEB., v. KOSTANECKI, *A.* **240**, 246; v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** I, 207).

$NaC_{14}H_7O_3$ (bei 100—110°). *B.* Durch Fällen einer absol.-alkoh. Lösung von Erythrooxyanthrachinon mit Natriumäthylat (GRAEBE, BERNHARD, *A.* **349**, 224). Dunkelbrauner Niederschlag.

1-Methoxy-anthrachinon, Methyl-[anthrachinonyl-(1)]-äther, Erythrooxyanthrachinon-methyläther $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Nitro-anthrachinon mit methylalkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 75054; *Frdl.* **3**, 268). Beim Kochen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Methylalkohol und Natriumhydroxyd (BAYER & Co., D. R. P. 156762; *C.* **1905** I, 313). Durch Oxydation des 1 oder 4-Methoxy-anthrons-(9) (S. 190) mit Natriumdichromat und Eisessig (GRAEBE, BERNHARD, *A.* **349**, 225). In sehr geringer Menge aus Erythrooxyanthrachinon mit Dimethylsulfat und Natronlauge, in etwas besserer Ausbeute aus der Natriumverbindung des Erythrooxyanthrachinons durch Erwärmen mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade (GR., BE., *A.* **349**, 222). Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Erythrooxyanthrachinons mit methylschwefelsaurem Kalium auf 200° (GR., BE.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 169,5°; schwer löslich in kaltem Alkohol, reichlicher löslich in Benzol und Chloroform (GR., BE.). — Liefert mit Salpetersäure 4-Nitro-1-methoxy-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 205881; *C.* **1909** I, 881). Liefert beim Erwärmen mit Methylaminpyridinlösung auf 160° 1-Methylamino-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 205881; *C.* **1909** I, 881). Wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure von 60° Bé auf dem Wasserbade langsamer und schwieriger verseift als Alizarindimethyläther (GR., BE.).

1-Phenoxy-anthrachinon, Phenyl-[anthrachinonyl-(1)]-äther, Erythrooxyanthrachinon-phenyläther $C_{20}H_{12}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Brom-anthrachinon mit Phenol und Kaliumhydroxyd auf 180° (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). Beim Erhitzen von 1-Nitro-anthrachinon mit Kaliumphenolat auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 158531). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Kaliumphenolat auf 170° (B. & Co., D. R. P. 158531). — Rotgelbe Krystalle. F: 145° (B. & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517; DECKER, LAUBE, *A.* **348**, 231). Sublimierbar; ist mit Wasserdampf etwas flüchtig; sehr leicht löslich in Benzol, Toluol und Ligroin, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (D., L.). Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte unverändert mit dunkelroter Farbe (D., L.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 50—60° eine Sulfonsäure (B. & Co., D. R. P. 164129; *C.* **1905** II, 1476). Läßt sich durch Erwärmen mit einer 65% bis 70% H_2SO_4 enthaltenden Schwefelsäure auf 160—180° oder durch Kochen mit Zinkchlorid und Eisessig und Behandlung mit Chlorwasserstoff in Coeroxoniumsalze nebenstehender Formel (Syst. No. 2519) überführen (D., L.; B. & Co., D. R. P. 186882; *C.* **1907** II, 1031). Geht beim Erhitzen mit Methylaminpyridinlösung in 1-Methyl-amino-anthrachinon über (B. & Co., D. R. P. 165728; *C.* **1906** I, 516).

[Formel: O·Ac, C, CO]

1-p-Kresoxy-anthrachinon, p-Tolyl-[anthrachinonyl-(1)]-äther, Erythrooxyanthrachinon-p-tolyläther $C_{21}H_{14}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog der des 1-Phenoxy-anthrachinons (DECKER, v. FELLENBERG, STERN, *A.* **356**, 320). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 128,5°. — Gibt beim Erwärmen mit einer 65—70% H_2SO_4 enthaltenden Schwefelsäure das Methylcoeroxoniumsulfat (vgl. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2519).

[Formel: CH₃·, O·Ac, C, CO]

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SCHOLL, SCHWINGER, DISCHENDORFER, *B.* **52**, 2254.

1-α-Naphthoxy-anthrachinon, [Naphthyl-(1)]-[anthrachinonyl-(1)]-äther, Erythrooxyanthrachinon-α-naphthyläther $C_{24}H_{14}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt α-Naphthol und Kaliumhydroxyd auf 150°, trägt das Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) ein und erhitzt auf 150—160°, schließlich auf 180° (LAUBE, *B.* **39**, 2245). — Gelbe Krystallaggregate (aus Ligroin). F: 275—276°; leicht löslich in Benzol, Pyridin, Eisessig, schwerer in Äther und Ligroin (L.). — Gibt beim Erwärmen mit einer 70% H_2SO_4 enthaltenden Schwefelsäure auf 150° das Benzocoeroxoniumsulfat (vgl. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2522) (L.; BAYER & Co., D. R. P. 186882; *C.* **1907** II, 1031). — Die Lösung in warmer konz. Schwefelsäure ist purpurrot, die in rauchender Schwefelsäure braunrot (L.).

1-β-Naphthoxy-anthrachinon, [Naphthyl-(2)]-[anthrachinonyl-(1)]-äther, Erythrooxyanthrachinon-β-naphthyläther $C_{24}H_{14}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7$. *B.* Man erhitzt β-Naphthol mit Kaliumhydroxyd auf 150°, trägt das Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) ein und erwärmt auf 170—180° (DECKER, LAUBE, *A.* **348**, 233). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: ca. 180°; leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig, weniger in Alkohol und Ligroin (D., L.). — Gibt beim Erwärmen mit einer 65—70% H_2SO_4 enthaltenden Schwefelsäure auf 130—150° das Benzocoeroxoniumsulfat (vgl. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2522) (D., L.; BAYER & Co., D. R. P. 186882; *C.* **1907** II, 1031). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe, die beim Erwärmen in dunkelcarminrot übergeht (D., L.; vgl. L., *B.* **39**, 2246). Die Lösung in rauchender Schwefelsäure ist violett, nach dem Erwärmen braunrot (D., L.; L.).

1-Acetoxy-anthrachinon, Anthrachinonyl-(1)-acetat, Erythrooxyanthrachinon-acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Erythrooxyanthrachinon durch Acetylierung (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **15**, 1804). Aus 9 oder 10-Oxy-1-acetoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) oder aus 1.9- oder 1.10-Diacetoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. VI, S. 1027) mit CrO_3 in Eisessig (PLEUS, *B.* **35**, 2926). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176—179° (L., H.), 172° (P.).

Anthrachinonyl-(1)-ätherglykolsäure-äthylester $C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Erythrooxyanthrachinons mit Chloressigsäureäthylester (Höchster Farbw., D. R. P. 158277; *C.* **1905** I, 703). — Gelbe Nadeln. F: 174—175°.

4-Chlor-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot OH$. *B.* Man gibt zu einer Suspension von Erythrooxyanthrachinon in 25%iger Essigsäure bei 80—100° Natriumchlorat und 15%iger Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 131403; *Frdl.* **6**, 329; *C.* **1902** II, 80). Man gibt zu einer Suspension von Erythrooxyanthrachinon in verd. Schwefelsäure bei 110—115° Kaliumchlorat und Salzsäure (WEDEKIND & Co., D. R. P. 202770; *Frdl.* **9**, 684; *C.* **1908** II, 1752). — Wurde nach diesen beiden Verfahren nicht frei von Erythrooxyanthrachinon erhalten (B. & Co., Privatmitteilung). — Gibt beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure bei 100° 1.4-Dioxy-anthrachinon (Chinizarin) (B. & Co., D. R. P. 203083; *C.* **1908** II, 1659). Liefert mit primären aromatischen Aminen Farbstoffe (B. & Co., D. R. P. 131403; W. & Co.).

6-Chlor-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_3Cl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Aus 6-Chlor-1-amino-anthrachinon durch Diazotieren in konz. Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216280; *Frdl.* **9**, 770; *C.* **1909** II, 2106). — Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 212470; *Frdl.* **9**, 768; *C.* **1909** II, 770; D. R. P. 216280.

Methyläther $C_{15}H_9O_3Cl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-1-nitro-anthrachinon und methylalkoholischem Kali (B. A. S. F., D. R. P. 212470; *Frdl.* **9**, 768; *C.* **1909** II, 770). Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: B. A. S. F.

7-Chlor-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_3Cl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Aus 7-Chlor-1-amino-anthrachinon durch Diazotieren in konz. Schwefelsäure und Erwärmen der Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 216280; *Frdl.* **9**, 770; *C.* **1909** II, 2106). — Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 212470; 216280; *Frdl.* **9**, 768, 770; *C.* **1909** II, 770, 2106.

Methyläther $C_{15}H_9O_3Cl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 7-Chlor-1-nitro-anthrachinon und methylalkoholischem Kali (B. A. S. F., D. R. P. 212470; *Frdl.* **9**, 768; *C.* **1909** II, 770). — Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 212470.

4-Brom-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_3Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot OH$. *B.* Aus Erythrooxyanthrachinon in heißem Eisessig durch eine Lösung von Natriumbromat und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (BAYER & Co., D. R. P. 131403; *Frdl.* **6**, 329). — Ist in seinen äußeren Eigenschaften dem 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon sehr ähnlich.

Methyläther $C_{15}H_9O_3Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Bromieren von 1-Methoxy-anthrachinon in wäßr. Suspension (BAYER & Co., D. R. P. 205881; *C.* **1909** I, 881). — Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe. — Geht beim Erwärmen mit p-Toluidin und entwässertem Natriumacetat auf 180—190° in das 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon (Chinizaringrün) über. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe.

2.4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_6O_3Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Aus Erythrooxyanthrachinon-sulfonsäure-(2) und Brom (BAYER & Co., D. R. P. 127532; *C.* **1902** I, 287). — Rotgelbe Nadeln. F: 233°. Lösung in konz. Schwefelsäure braunrot, auf Zusatz von Borsäure mehr rot. Lösung in Natronlauge rot. — Liefert mit p-Toluidin 2-Brom-1-oxy-4-p-toluidino-anthrachinon (Syst. No. 1878).

3-Nitro-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Man leitet 1 Stde. salpetrige Säure in eine Lösung von 3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon in Salpetersäure (D: 1,52), rührt die Flüssigkeit in Alkohol ein und kocht 1/2 Stde. (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* **37**, 4435). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 247—248°. Löst sich in heißer Natronlauge mit violettroter Farbe und gibt ein rotes Natriumsalz. — Geht beim Behandeln mit Ammoniumsulfhydrat in eine in roten Nadeln krystallisierende Verbindung, wahrscheinlich 1-Oxy-3-amino-anthrachinon, über, die bei 310° noch nicht schmilzt.

4-Nitro-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Man erwärmt eine Lösung von Erythrooxyanthrachinon in Schwefelsäuremonohydrat mit Borsäure auf 50°, kühlt auf 10—15° ab, gibt langsam Salpeterschwefelsäure hinzu und gießt in Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 163042; *Frdl.* **8**, 268; *C.* **1905** II, 1062). — Löst sich in heißem Eisessig und in heißem Nitrobenzol mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Gibt mit Alkalien schwerlösliche orangefarbene Salze. Bei der Reduktion entsteht 1-Oxy-4-amino-anthrachinon.

Methyläther $C_{15}H_9O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Nitrieren von 1-Methoxy-anthrachinon mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 205881; *C.* **1909** I, 881). — Löslich in Alkohol und Pyridin mit gelber Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, in rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt mit roter Farbe. — Geht beim Erwärmen mit p-Toluidin in 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon über.

8-Nitro-1-o-kresoxy-anthrachinon $C_{21}H_{13}O_5N = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von o-Kresol, Kaliumhydroxyd und 1.8-Dinitro-anthrachinon auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). — Gelbe Nadeln. Die Lösung in Schwefelsäure ist orangegelb, in rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt schmutzigbraun. — Gibt mit Methylamin 1.8-Bis-methylamino-anthrachinon.

2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_6O_5NBr = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Erhitzen mit Brom und Wasser auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 127439; *C.* **1902** I, 1032). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Die Lösung in Natronlauge ist rot, in konz. Schwefelsäure hellgelb, auf Zusatz von Borsäure rotgelb (B. & Co.). — Gibt bei der Reduktion mit einem Überschuß von Zinn und Salzsäure Leukochinizarin $C_6H_4<{CO \atop CH(OH)}>C_6H_2(OH)_2$ (S. 431) (Höchster Farbw., D. R. P. 148792; *C.* **1904** I, 557). Bei der Einw. von aromatischen Aminen entstehen zunächst blaue Farbstoffe von der Formel $C_{14}H_5O_2Br(NHR) \cdot OH$ (z. B. mit p-Toluidin das 2-Brom-1-oxy-4-p-toluidino-anthrachinon), bei weiterer Einw. grüne Farbstoffe von der Formel $C_{14}H_5O_2(NHR)_2 \cdot OH$ (B. & Co.).

4-Nitroso-8-nitro-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_6O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NO) \cdot OH$ ist desmotrop mit 5-Nitro-anthradichinon-(1.4; 9.10)-oxim-(1), Bd. VII, S. 894.

2.4-Dinitro-1-oxy-anthrachinon $C_{14}H_6O_7N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Aus 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon oder aus Erythrooxyanthrachinon durch Nitrieren (Höchster Farbw., D. R. P. 183332; *C.* **1907** II, 765). — Prismen (aus Eisessig). F: 243°. In indifferenten Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich.

1-Sulfhydryl-anthrachinon, Anthrachinonyl-(1)-mercaptan $C_{14}H_8O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot SH$. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-anthrachinon mit einer wäßr.-alkoh. Lösung von Natriumsulfid (BAYER & Co., D. R. P. 206536; *C.* **1909** I, 1059). Beim Kochen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit einer wäßr.-alkoh. Lösung von Natrium-

hydrosulfid (B. & Co., D. R. P. 212857; *C.* **1909** II, 774). Beim Erwärmen einer alkoh. Suspension von 1-Rhodan-anthrachinon mit alkoh. Natronlauge (B. & Co., D. R. P. 208640; *C.* **1909** I, 1367). — Orangefarbene Prismen oder gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 187° (B. & Co., D. R. P. 206536). Sehr wenig löslich in Benzol und Alkohol (B. & Co., D. R. P. 208640). Löst sich in alkoh. Alkalien mit violetter Farbe (B. & Co., D. R. P. 206536). — Wird von konz. Schwefelsäure mit roter Farbe gelöst und rasch unter Änderung der Farbe nach Gelb und Entwicklung von Schwefeldioxyd in das entsprechende Disulfid übergeführt (B. & Co., D. R. P. 206536).

1-Phenylthio-anthrachinon, Phenyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{20}H_{12}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Nitro-anthrachinon und Phenylmercaptan in Gegenwart von Alkali (BAYER & Co., D. R. P. 116951; *C.* **1901** I, 210). Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) und Kaliumthiophenolat bei 170° (DECKER, WÜRSCH, *A.* **348**, 239). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig), gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 185° (B. & Co.; D., W.). Sublimiert leicht (D., W.). Löslich in Alkohol und Benzol (D., W.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet (D., W.). — Geht beim Erwärmen mit Alkalien in alkoh. Lösung in Erythrooxyanthrachinon über (D., W.). Gibt beim Erhitzen mit einer 70% H_2SO_4 enthaltenden Schwefelsäure auf 160—180° das Coerthioniumsulfat (vgl. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2519) (D., W.; B. & Co., D. R. P. 186882; *C.* **1907** II, 1031).

S·Ac
C
CO

1-o-Tolylthio-anthrachinon, o-Tolyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{14}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Nitro-anthrachinon und o-Tolylmercaptan in Gegenwart von Alkali in alkoh. Lösung (B. & Co., D. R. P. 116951; *C.* **1901** I, 210). — Orangerote Nadeln. F: 212°.

1-p-Tolylthio-anthrachinon, p-Tolyl-[anthrachinonyl-(1)]-sulfid $C_{21}H_{14}O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Nitro-anthrachinon und p-Tolylmercaptan in Gegenwart von Alkali in alkoh. Lösung (B. & Co., D. R. P. 116951; *C.* **1901** I, 210; DECKER, v. FELLENBERG, WÜRSCH, *A.* **356**, 327). Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) und p-Tolylmercaptannatrium bei 180° (D., v. F., W.). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 223—225° (D., v. F., W.), 226° (B. & Co.). — Gibt beim Erhitzen mit einer 85% H_2SO_4 enthaltenden Schwefelsäure Methyl-coerthioniumsulfat (D., v. F., W.).

Thiocyansäure-anthrachinonyl-(1)-ester, 1-Rhodan-anthrachinon, Anthrachinonyl-(1)-rhodanid $C_{15}H_7O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 1-Amino-anthrachinon durch Erwärmen mit Rhodankalium (BAYER & Co., D. R. P. 206054; *C.* **1909** I, 703). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 231°. In Benzol, Pyridin, Eisessig leicht löslich, in Alkohol schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot, in rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt blutrot.

3. ***2-Oxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot OH$. *V.* In der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **63**, 1177). — *B.* Neben 1-Oxy-anthrachinon aus m-Oxy-benzoesäure und Benzoesäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure, die ca. 10% Wasser enthält, auf 180—200° (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *A.* **240**, 262). Neben 1-Oxy-anthrachinon bei starkem Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Phenol und konz. Schwefelsäure (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 969). Neben 1-Oxy-anthrachinon aus 3'-Oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (Basler chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* **1904** I, 328). Das Acetat entsteht bei der Oxydation von 2-Acetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 703) mit CrO_3 und Essigsäure; man verseift das Acetat durch Kochen mit wäßr. Alkalien (LIEB., *A.* **212**, 52). 2-Oxy-anthrachinon entsteht bei allmählichem Eintragen von 2 Tln. Ammoniumpersulfat in eine Lösung von 1 Tl. Anthrachinon in 10 Tln. Schwefelsäure von 66° Bé (WACKER, *J. pr.* [2] **54**, 89). Beim Schmelzen von 2-Brom-anthrachinon mit Kaliumhydroxyd, neben Alizarin (GRAEBE, LIEBERMANN, *A.* **160**, 141). In sehr geringer Menge beim Kochen der methylalkoholischen Lösung von 2-Nitro-anthrachinon mit Kaliummethylat neben 2-Methoxy-anthrachinon (KAUFLER, *B.* **37**, 65). Beim Schmelzen von Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Kaliumhydroxyd neben Alizarin (GR., LIEB., *A.* **160**, 141; vgl. LIEB., *B.* **5**, 868), mit Erdalkalihydroxyden (Höchster Farbw., D. R. P. 106505; *C.* **1900** I, 741). Beim Behandeln von Alizarin mit Zinnchlorür in alkal. Lösung (LIEB., O. FISCHER, *B.* **8**, 975). Man behandelt 2-Amino-anthrachinon in Alkohol mit salpetriger Säure und kocht den erhaltenen Niederschlag mit Wasser (v. PERGER, *B.* **12**, 1569). Durch Behandlung von 1-Amino-2-oxy-anthrachinon (Syst. No. 1878) in siedendem Alkohol mit salpetriger Säure (LIEB., *A.* **183**, 208). — *Darst.* Man erhitzt 1 Tl. des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) 5—6 Stdn. mit 5 Tln. 20%iger Natronlauge unter Druck auf 160—165°, löst die Schmelze in Wasser, fällt siedend heiß mit Salzsäure, filtriert und behandelt den Niederschlag mit siedender Barytlösung, um Alizarin abzuscheiden; die erkaltete Barytlösung fällt man mit Salzsäure und

krystallisiert das 2-Oxy-anthrachinon zweimal aus Alkohol um (SIMON, *B.* **14**, 464; LIEB., SI., *A.* **212**, 25). Durch Erhitzen der Lösungen von Salzen der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Erdalkalihydraten unter Druck (Höchster Farbw., D. R. P. 106505; *C.* **1900** I, 741).

Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol), gelbe seidenglänzende Nadeln (aus Eisessig) (LIEB., *A.* **183**, 154). F: 302° (SI.; LIEB., SI.), 306° (korr.) (DECKER, LAUBE, *B.* **39**, 113). Sublimiert in gelben Blättchen (GR., LIEB., *A.* **160**, 142). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther (GR., LIEB.). Löst sich in wäßr. Ammoniak, verd. Kalilauge, sowie in Barytwasser und Kalkwasser mit rotgelber Farbe (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 971; vgl. GR., LIEB.). Setzt sich mit Bariumcarbonat beim Kochen mit Wasser unter Bildung eines löslichen Bariumsalzes um (Unterschied von Erythrooxyanthrachinon) (BAEYER, CARO). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (GR., LIEB.), mit rotgelber Farbe (BAEYER, CARO). — Wird beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert (LIEB., *A.* **183**, 154). Gibt bei der Behandlung mit konz. Schwefelsäure und salpetriger Säure in Gegenwart von Borsäure Chinizarin (BAYER & Co., D. R. P. 86630; *Frdl.* **4**, 301). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Alizarin (BAEYER, CARO). Gibt beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen (GR., LIEB., *A.* **160**, 143). Liefert beim Behandeln mit Ammoniak und Zinkstaub 3-Oxy-anthron-(9) (S. 189) (LIEB, SI., *B.* **14**, 1264; *A.* **212**, 28; vgl. BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2794). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor werden Anthrol-(2) und wenig Anthracenhexahydrid (Bd. V, S. 573, Nr. 12) gebildet (LIEB., *A.* **212**, 25). 2-Oxy-anthrachinon wird beim Kochen der Lösung in 10%iger Natronlauge mit Hypochlorit in 1-Chlor-2-oxy-anthrachinon übergeführt (DE., LA., *B.* **39**, 113; vgl. WEDEKIND & Co., D. R. P. 152175; *C.* **1904** II, 167). Liefert, in mit H_2SO_4 angesäuertem Wasser mit Brom behandelt, x.x-Dibrom-2-oxy-anthrachinon (WE. & Co., D. R. P. 175663; *C.* **1906** II, 1699). Wird durch Salpetersäure (D: 1,52) bei 60—70° in 1.3-Dinitro-2-oxy-anthrachinon übergeführt (SIMON, *B.* **14**, 464). Gibt mit rauchender Schwefelsäure bei 120° 2-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1577) (v. PERGER *J. pr.* [2] **18**, 179; R. E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 237). — Beizfärbevermögen: GR., LIEB., *A.* **160**, 142; v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** I, 207. — Kaliumsalz. In Alkohol löslich (Trennung des 2-Oxy-anthrachinons von Alizarin) (WILLGERODT, *J.* **1875**, 450). — $Ba(C_{14}H_7O_3)_2$ (bei 130°). *B.* Durch Auflösen von 2-Oxy-anthrachinon in starkem Barytwasser (LIEB., *A.* **183**, 156). Rot, krystallinisch. In Wasser sehr leicht löslich. Zersetzt sich beim Auswaschen mit Wasser, sowie beim Behandeln seiner wäßr. Lösung mit Kohlendioxyd.

2-Methoxy-anthrachinon, Methyl-[anthrachinonyl-(2)]-äther $C_{15}H_{10}O_3$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen einer methylalkoholischen Lösung von 2-Nitro-anthrachinon mit Kaliummethylatlösung, neben wenig 2-Oxy-anthrachinon (KAUFLER, *B.* **37**, 65). Aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Erhitzen mit Methylalkohol und Ätzalkalien unter Druck auf 130° (BAYER & Co., D. R. P. 166748; *C.* **1906** I, 517). Aus 2-Oxy-anthrachinon mit 10%iger Natronlauge und Dimethylsulfat (GRAEBE, BERNHARD, *A.* **349**, 222). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186,5° (G., BE.), 195—196° (K.). Beginnt bei etwa 100° zu sublimieren (K.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Methylalkohol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Eisessig, Amylalkohol und Benzol (K.). — Ist schwer verseifbar (K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung von 2-Oxy-anthrachinon in gelb übergeht (BAY. & Co.). Liefert bei der Nitrierung mit 1 Mol.-Gew. HNO_3 in konz. Schwefelsäure 1-Nitro-2-methoxy-anthrachinon, mit 2 Mol.-Gew. HNO_3 in konz. Schwefelsäure 1.3-Dinitro-2-methoxy-anthrachinon (Höchster Farbw., D. R. P. 158278; *C.* **1905** I, 704).

2-Äthoxy-anthrachinon, Äthyl-[anthrachinonyl-(2)]-äther $C_{16}H_{12}O_3$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-anthrachinon, Alkalilauge und Äthyljodid bei 80° (LIEBERMANN, HAGEN, *B.* **15**, 1798; L., JELLINEK, *B.* **21**, 1167). Bei der Oxydation von 2-Äthoxy-anthracen (Bd. VI, S. 703) mit CrO_3 und Eisessig (L., H.). — Gelbliche Nadeln (L., J.). F: 135°; leicht löslich in Alkohol (L., H.). — Gibt beim Schmelzen mit Ätzkali Alizarin (L., H.). Wird von kochendem alkoh. Kali nicht verändert (L., H.). Wird beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 200° zu 2-Oxy-anthrachinon verseift (L., H.).

2-Phenoxy-anthrachinon, Phenyl-[anthrachinonyl-(2)]-äther $C_{20}H_{12}O_3$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) und Phenolkalium bei 200° (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). — Krystalle (aus Essigester + Alkohol). F: 153°. Sehr leicht löslich in organischen Solvenzien mit gelber Farbe. — Gibt mit Methylamin 2-Methylamino-anthrachinon.

[Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinonyl-(2)]-äther $C_{28}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Aus 1-Chlor-anthrachinon und 2-Oxy-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und Kupferpulver (Höchster Farbw., D. R. P. 216268; *C.* **1909** II, 2104). — Schwach grau gefärbte Krystalle. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aceton, verhältnismäßig leicht löslich mit brauner Farbe

in Eisessig und Nitrobenzol. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit goldgelber Farbe.

Di-[anthrachinonyl-(2)]-äther $C_{28}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. Über eine Verbindung, die als Di-[anthrachinonyl-(2)]-äther beschrieben ist, siehe bei Anthrachinonsulfonsäure-(2) (Syst. No. 1573).

2-Acetoxy-anthrachinon, Anthrachinonyl-(2)-acetat $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von 2-Acetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 703) in Eisessig mit Chromsäurelösung (LIEBERMANN, *A.* **212**, 53). Durch Oxydation von 2.9-Diacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1034) mit CrO_3 in Eisessig (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2794). Durch Erhitzen des 2-Oxy-anthrachinons mit Essigsäureanhydrid auf 160° (L., *B.* **5**, 870). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 159° (L., *A.* **212**, 53).

Anthrachinonyl-(2)-ätherglykolsäure $C_{16}H_{10}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester (s. u.) entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes des 2-Oxy-anthrachinons mit Chloressigsäureäthylester am Rückflußkühler; man verseift den Äthylester in warmem Alkohol durch Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 158277; *C.* **1905** I, 703). — Gelblich-weißes Krystallpulver (aus Eisessig). F: 234—235°. — Natriumsalz. Fast weiße Krystalle. Löslich in Wasser mit schwach gelber Farbe.

Anthrachinonyl-(2)-ätherglykolsäure-äthylester $C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Siehe in vorhergehendem Artikel. — Gelblichweiße Nadeln. F: 135°; destilliert unzersetzt; leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (Höchster Farbw., D. R. P. 158277; *C.* **1905** I, 703).

1-Chlor-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot OH$. *B.* Durch Kochen einer alkal. 2-Oxy-anthrachinon-Lösung mit Natriumhypochloritlösung (DECKER, LAUBE, *B.* **39**, 113). — Gelbe Nädelchen (aus organischen Lösungsmitteln). F: 226° (korr.). Löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit roter Farbe. — Gibt beim Schmelzen mit Natriumäthylat Alizarin. Beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck entsteht 2-Oxy-1-amino-anthrachinon. Das Natriumsalz liefert mit Dimethylsulfat bei 140° 1-Chlor-2-methoxy-anthrachinon. — Natriumsalz. Krystallinisch. — Kaliumsalz. Unlöslich in kaltem Wasser. Löslich in verd. Alkohol mit violetter Farbe.

Methyläther $C_{15}H_9O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes des 1-Chlor-2-oxy-anthrachinons mit Dimethylsulfat auf 140° (D., L., *B.* **39**, 114). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 223—224° (korr.). Leicht löslich in heißem Amylalkohol, schwer in Alkohol, besser in Benzol und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge unter Druck hauptsächlich Alizarin. Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung unter Druck auf 100° 1-Oxy-2-methoxy-anthrachinon und 1.2-Dimethoxy-anthrachinon.

Acetat $C_{16}H_9O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des 1-Chlor-2-oxy-anthrachinons mit Acetanhydrid und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (D., L., *B.* **39**, 114). — Gelbliche Flocken (aus Alkohol). F: 163,5°. In organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als das 1-Chlor-2-oxy-anthrachinon. In kalten Laugen unlöslich. Wird durch Kochen mit Alkalien verseift. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbstichig rot.

3-Chlor-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_3Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl \cdot OH$. *B.* Aus 4'-Chlor-3'-amino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) durch Diazotieren in Eisessig + Schwefelsäurelösung und Erhitzen der mit konz. Schwefelsäure versetzten Diazolösung auf 200° (Basler chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* **1904** I, 328). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 258—260°.

3-Brom-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_3Br = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot OH$. *B.* Man führt 4'-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2) durch Nitrieren und nachfolgende Reduktion in die 4'-Brom-3'-amino-benzophenon-carbonsäure-(2) über, diazotiert diese in Eisessig + konz. Schwefelsäure und erhitzt die mit konz. Schwefelsäure versetzte Diazolösung auf 200° (Basler chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* **1904** I, 328). — F: 249—252°.

1.3-Dibrom-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_6O_3Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Bei 6 bis 8-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Tetrabromphenolphthalein (Syst. No. 2539) mit 20 Tln. konz. Schwefelsäure auf 145—150° (BAEYER, *A.* **202**, 136). Beim Erhitzen von 1.3-Dibrom-2.10-dioxy-10-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-anthron-(9) (S. 485) mit konz. Schwefelsäure (B., *A.* **202**, 107). — Gelbliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 207—208°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol mit rötlichgelber Farbe, ohne Fluorescenz. Löslich in Alkalien. Die ammoniakalische Lösung gibt mit $BaCl_2$ einen braunroten Niederschlag. — Liefert beim Erhitzen mit Natron auf 200° Alizarin.

Acetat $C_{16}H_8O_4Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des 1.3-Dibrom-2-oxy-anthrachinons mit Essigsäureanhydrid (B., *A.* **202**, 137). — Goldgelbe Nadeln. F: 189—190°.

x.x-Dibrom-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_6O_3Br_2$. *B.* Man behandelt 22,4 Tle. 2-Oxy-anthrachinon in mit H_2SO_4 angesäuertem Wasser suspendiert, mit 32 Tln. Brom (Wedekind & Co., D. R. P. 175663; *C.* **1906** II, 1699). — Hellgelb.

1-Nitro-2-methoxy-anthrachinon $C_{15}H_9O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-anthrachinon, in konz. Schwefelsäure durch die berechnete Menge Nitriersäure (Höchster Farbw., D. R. P. 158278; *C.* **1905** I, 704). — Gibt beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali Alizarindimethyläther.

1-Nitro-2-äthoxy-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$ *B.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung des 1-Nitro-2-äthoxy-anthrachinon-oxims-(10) mit CrO_3 (Liebermann, Hagen, *B.* **15**, 1794). — Farblose Nädelchen (aus Eisessig). F: 243°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, mäßig in heißem Eisessig. — Wird beim Kochen mit Eisessig und Zinn zunächst zu 1-Amino-2-äthoxy-anthrachinon reduziert; bei weitergehender Reduktion entsteht eine gelbe, wahrscheinlich der Anthranolstufe angehörige Verbindung. Wird von Alkalien und Säuren auch beim Kochen nicht verändert. — Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

1-Nitro-2-methoxy-anthrachinon-oxim-(10) $C_{15}H_{10}O_5N_2 =$
$C_6H_4{<}{}^{CO}_{C(:N\cdot OH)}{>}C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Hinzufügen abgeblasener rauchender Salpetersäure zu einer konz. Eisessiglösung des 2-Methoxy-anthracens (Liebermann, Hagen, *B.* **15**, 1430, 1794, 1800). — Gleicht dem 1-Nitro-2-äthoxy-anthrachinon-oxim-(10) (s. u.).

1-Nitro-2-äthoxy-anthrachinon-oxim-(10) $C_{16}H_{12}O_5N_2 =$
$C_6H_4{<}{}^{CO}_{C(:N\cdot OH)}{>}C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. Zur Zusammensetzung vgl. L., Ha., *B.* **15**, 1429. Zur Konstitution vgl. L., Ha., *B.* **15**, 1794, 1800. — *B.* Beim Hinzufügen abgeblasener rauchender Salpetersäure zu einer konz. Eisessiglösung von 2-Äthoxy-anthracen (L., Hörmann, *B.* **12**, 591; *A.* **212**, 52; L., Ha., *B.* **15**, 1429). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Ist zunächst in Eisessig schwer löslich, wird aber darin bei wiederholtem Umkrystallisieren unlöslich (L., Ha., *B.* **15**, 1429). — Gibt in siedendem Eisessig mit Chromsäure 1-Nitro-2-äthoxy-anthrachinon (L., Ha., *B.* **15**, 1796). Reduktion mit Eisessig, Salzsäure und Zinn: L., Ha., *B.* **15**, 1795. Ist in konz. Schwefelsäure in der Kälte unlöslich, wird von ihr beim Erwärmen mit kirschroter Farbe gelöst (L., Ha., *B.* **15**, 1429).

5-Nitro-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$. *B.* Aus seinem Methyläther (s. u.) durch Verseifung mit Salzsäure in Eisessiglösung (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). — Krystalle (aus Essigsäure). Löst sich in Ätzalkalien mit schwach roter Farbe.

Methyläther $C_{15}H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.6-Dinitro-anthrachinon durch Kochen mit 1 Mol.-Gew. methylalkoholischem Natriummethylat (H. F., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). — Schwach gefärbtes Krystallpulver (aus Methylalkohol), gelbe glänzende Blättchen (aus Benzol). F: 268°. Schwer löslich in Methylalkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure orangefarben. — Gibt beim Kochen mit wäßr. Natriumsulfidlösung 2-Methoxy-5-amino-anthrachinon.

8-Nitro-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_5N = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$. *B.* Aus seinem Methyläther (s. u.) durch Erhitzen mit Salzsäure und Eisessig (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). — Schwach gelbe Nadeln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion 2-Oxy-8-amino-anthrachinon.

Methyläther $C_{15}H_9O_5N = O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.7-Dinitro-anthrachinon durch Kochen mit 1 Mol.-Gew. methylalkoholischem Natriummethylat (H. F., D. R. P. 167699; *C.* **1906** I, 1070). — Schwach gefärbte Nadeln (aus Benzol). F: 238°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit Orangefarbe. — Wird durch Kochen mit wäßr. Natriumsulfidlösung in 2-Methoxy-8-amino-anthrachinon übergeführt.

1.3-Dinitro-2-oxy-anthrachinon $C_{14}H_6O_7N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Simon, *B.* **15**, 694. — *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. 2-Oxy-anthrachinon mit 15 Tln. Salpetersäure (D: 1,52) auf 60—70° (S., *B.* **14**, 464). — Hellgelbe Nadeln. F: 268° bis 270°; schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, leicht in Anilin mit braunroter Farbe (S., *B.* **14**, 465). — Wird beim Kochen mit Natronlauge in 3-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon umgewandelt (S., *B.* **15**, 692). Liefert beim Kochen mit einer Lösung von NaSH zwei Reduktionsprodukte, die sich durch Alkohol trennen lassen; das darin leichter lösliche wird von Alkalien mit blauer Farbe, das andere mit violetter Farbe gelöst (S., *B.* **14**, 466).

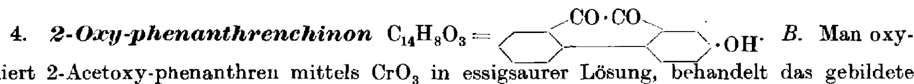
Reduziert man 1.3-Dinitro-2-oxy-anthrachinon mit kochender alkal. Zinnchlorürlösung, diazotiert das Reduktionsprodukt und verkocht die Diazolösung, so resultiert 1.2.3-Trioxy-anthrachinon (Anthragallol); eben dieses erhält man durch Kochen von 1.3-Dinitro-2-oxy-anthrachinon mit Ferrosulfat und Natronlauge (S., D. R. P. 119755; *C.* **1901** I, 979). — $KC_{14}H_5O_7N_2$. Rote, goldschimmernde Blättchen. Wird beim Erwärmen karminrot; verpufft bei stärkerem Erhitzen; schwer löslich in Wasser (S., *B.* **14**, 465). — $Cu(C_{14}H_5O_7N_2)_2 + 2H_2O$. Ockerfarbene Nadeln. Schwer löslich (S., *B.* **14**, 465). — $AgC_{14}H_5O_7N_2$. Rote, metallisch glänzende Nadeln. Verpufft beim Erhitzen; schwer löslich in Wasser (S., *B.* **14**, 465). — $Mg(C_{14}H_5O_7N_2)_2 + 5H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Färbt sich beim Erhitzen blutrot; sehr leicht löslich (S., *B.* **14**, 466).

Methyläther $C_{15}H_8O_7N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-anthrachinon durch Nitrieren mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 158278; *C.* **1905** I, 704). — Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Kali entsteht Anthragalloltrimethyläther.

Äthyläther $C_{16}H_{10}O_7N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1.3-Dinitro-2-oxy-anthrachinons mit Äthyljodid auf dem Wasserbade (SIMON, *B.* **15**, 694). — Schwach gelbliche Nädelchen oder Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 158°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. — Scheidet beim Behandeln mit konz. Natronlauge 3-Nitro-alizarin ab.

2-Sulfhydryl-anthrachinon, Anthrachinonyl-(2)-mercaptan $C_{14}H_8O_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot SH$. *B.* Aus 2-Chlor-anthrachinon und Natriumhydrosulfid in alkoh.-wäßr. Lösung bei 100° (BAYER & Co., D. R. P. 206536; *C.* **1909** I, 1059). Durch Erwärmen von 2-Rhodan-anthrachinon mit wäßr. Kalilauge unter Luftabschluß (B. & Co., D. R. P. 208640; *C.* **1909** I, 1367). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig), gelbliche Krystalle (aus Pyridin). Besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (B. & Co., D. R. P. 208640). Löslich in Alkalien mit violettroter Farbe (B. & Co., D. R. P. 206536). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (B. & Co., D. R. P. 206536, 208640).

Thiocyansäure-[anthrachinonyl-(2)]-ester, 2-Rhodan-anthrachinon, Anthrachinonyl-(2)-rhodanid $C_{15}H_7O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus diazotiertem 2-Amino-anthrachinon durch Erwärmen mit Rhodankalium (BAYER & Co., D. R. P. 206054; *C.* **1909** I, 703). — In Nitrobenzol leicht löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte orangerot, bei 50° tieforangefarben, in rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt gelbbraun.

4. ***2-Oxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_3$ =  *B.* Man oxydiert 2-Acetoxy-phenanthren mittels CrO_3 in essigsaurer Lösung, behandelt das gebildete 2-Acetoxy-phenanthrenchinon mit heißer konz. Disulfitlösung und fällt die Disulfitlösung durch schwaches Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (WERNER, *A.* **322**, 159). Man diazotiert in verd. Schwefelsäure aufgeschlämmtes 2-Amino-phenanthrenchinon mittels Nitritlösung und kocht die gebildete hellgelbe Diazolösung (ANSCHÜTZ, P. MEYER, *B.* **18**, 1943; W., *A.* **322**, 160). — Braunrote Nadeln; violettschwarze bis schwarze Nadeln (aus Eisessig). F: 280—283°; löslich in wenig Kalilauge mit blauer, in mehr mit tiefgrüner Farbe; sublimiert in braungelben Nadeln (W.).

2-Methoxy-phenanthrenchinon $C_{15}H_{10}O_3 = (O:)_2C_{14}H_7\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-phenanthrenchinon (s. o.) durch Methylierung mit CH_3I und Natriummethylat oder vorteilhafter mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von konz. Kalilauge (W., *A.* **322**, 163). — Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). F: 170—171°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther. — Liefert bei der trocknen Destillation mit Natronkalk 2-Methoxy-fluoren und 2-Methoxy-fluorenon.

2-Äthoxy-phenanthrenchinon $C_{16}H_{12}O_3 = (O:)_2C_{14}H_7\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-phenanthrenchinon mit Natronlauge und Diäthylsulfat oder mit alkoh. Natriumäthylat und Äthyljodid (W., *A.* **322**, 164). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

2-Acetoxy-phenanthrenchinon $C_{16}H_{10}O_4 = (O:)_2C_{14}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 2-Acetoxy-phenanthren mit Chromsäure in Eisessig (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4006). Durch Erhitzen von 2-Oxy-phenanthrenchinon mit Acetanhydrid (ANSCHÜTZ, P. MEYER, *B.* **18**, 1944; WERNER, *A.* **322**, 161). — Rotgelbe Nadeln (aus Eisessig), Nadeln und Blättchen (aus hochsiedendem Ligroin). Schmilzt bei 200—210° unter Zersetzung

(A., P. M.), 215—216° (W.), 222° (korr.) (P., K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton (W.).

5. ***3-Oxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert 3-Acetoxy-phenanthren mit CrO_3 in Eisessig und verseift das entstandene 3-Acetoxy-phenanthrenchinon (s. u.) durch verd. Alkalilösung oder besser durch Lösen in konz. Natriumdisulfitlösung, wobei man etwas Äther zusetzen muß, und Zersetzen der Disulfitlösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4007; WERNER, *A.* **322**, 138). Aus 3-Amino-phenanthrenchinon durch Diazotierung in Schwefelsäure oder Salzsäure und Kochen der gebildeten Diazolösung (W.; J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3697). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). Sintert gegen 315° und schmilzt bei etwa 330° unter Zersetzung (P., K.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in ziegelroten, alizarinähnlich aussehenden, langen Nadeln (W.). — Erwärmt man 3-Oxy-phenanthrenchinon mit farbloser Salpetersäure (D: 1,4) bis zur eben eintretenden Lösung und gießt sofort in Wasser, so erhält man ein Gemisch, das in der Hauptsache aus zwei Mononitroderivaten des 3-Oxy-phenanthrenchinons besteht; läßt man die heiße Reaktionslösung vor dem Eingießen in Wasser einige Sekunden stehen, so erhält man ein x.x-Dinitro-3-oxy-phenanthrenchinon (J. SCH., Sö.). 3-Oxy-phenanthrenchinon läßt sich durch Dimethylsulfat in alkal. Lösung nicht methylieren (im Gegensatz zum 2-Oxy-phenanthrenchinon, S. 346) (W.). — Physiologische Wirkung: BERGELL, PSCHORR, *H.* **38**, 37.

CO·CO
OH

3-Methoxy-phenanthrenchinon $C_{15}H_{10}O_3 = (O:)_2C_{14}H_7\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 3-Methoxy-phenanthren in Eisessig mit der berechneten Menge Chromsäure (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4007; vgl. WERNER, *A.* **322**, 145). Durch Zufügen einer Lösung von 5 g CrO_3 in wenig Wasser + 6 ccm Eisessig zu einer Lösung von 2,5 g 6-Methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) in 60 ccm warmem Eisessig (P., WOLFES, BUCKOW, *B.* **33**, 175). — Dunkelorangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 205° (WE.), 208° (korr.) (P., K.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. farbloser Salpetersäure ein durch Wasser zersetzbares Additionsprodukt und läßt sich durch rauchende Salpetersäure nitrieren (WE., *A.* **322**, 157).

3-Äthoxy-phenanthrenchinon $C_{16}H_{12}O_3 = (O:)_2C_{14}H_7\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Oxydation von 3-Äthoxy-phenanthren in Eisessig mit Chromsäure in Wasser bei 50—60° (WERNER, *A.* **322**, 147). Aus 6-Äthoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) durch Oxydation mittels CrO_3 in Eisessiglösung (W., *A.* **322**, 155). — Orangegelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 207—208°.

3-Acetoxy-phenanthrenchinon $C_{16}H_{10}O_4 = (O:)_2C_{14}H_7\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 3-Acetoxy-phenanthren mit Chromsäure in Eisessig (PSCHORR, KLEIN, *B.* **34**, 4007; vgl. WERNER, *A.* **322**, 140). Aus 3-Oxy-phenanthrenchinon beim Erhitzen mit Acetanhydrid, bis Lösung erfolgt ist (W.). — Goldglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 199—201° (W.), 206° (korr.) (P., K.). — Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) bis zur Lösung x-Nitro- und x.x-Dinitro-3-acetoxy-phenanthrenchinon (W.). Löst sich bei gelindem Erwärmen in verd. Alkali unter Abspaltung der Acetylgruppe (W.).

3-Äthoxy-phenanthrenchinon-monoxim $C_{16}H_{13}O_3N = (HO\cdot N:)(O:)C_{14}H_7\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Äthoxy-phenanthrenchinon in siedender alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin (HENSTOCK, *Soc.* **89**, 1530). — Grüne Blättchen (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Äther und Alkohol.

x-Nitro-3-oxy-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_5N = (O:)_2C_{14}H_6(NO_2)\cdot OH$. *B.* Aus 3-Oxy-phenanthrenchinon beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure (D: 1,4) auf etwa 50° (WERNER, *A.* **322**, 155; J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3698). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 259° bis 260° (W.), 260—261° (J. SCH., Sö.). Leicht löslich in Äther, Aceton und Ligroin, schwer in Alkohol und Eisessig (W.).

x-Nitro-3-acetoxy-phenanthrenchinon $C_{16}H_9O_6N = (O:)_2C_{14}H_6(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben x.x-Dinitro-3-acetoxy-phenanthrenchinon beim Erhitzen von 3-Acetoxy-phenanthrenchinon mit der 8-fachen Menge konz. Salpetersäure (D: 1,4) bis zu erfolgter Lösung (WERNER, *A.* **322**, 157). — Gelbe, goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 217°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton und Äther, weniger in Alkohol und Ligroin.

x.x-Dinitro-3-oxy-phenanthrenchinon $C_{14}H_6O_7N_2 = (O:)_2C_{14}H_5(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Man erwärmt 3-Oxy-phenanthrenchinon mit farbloser Salpetersäure (D: 1,4) bis zur Lösung, läßt dann noch 30 Sekunden stehen und gießt alsdann in Wasser (J. SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3699). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 227—228°.

x.x-Dinitro-3-acetoxy-phenanthrenchinon $C_{16}H_8O_8N_2 = (O:)_2C_{14}H_5(NO_2)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Neben einem Mononitroderivat (s. o.) beim Erhitzen von 3-Acetoxy-phenanthrenchinon mit der 8-fachen Menge konz. Salpetersäure (D: 1,4) bis zu erfolgter Lösung (WERNER, *A.* **322**, 158). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 263—265°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Essigester und Alkohol.

6. ***4-Oxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_3$ = [Strukturformel: C_6H_4·CO·CO·C_6H_3·OH].

x.x-Dibrom-4-methoxy-phenanthrenchinon $C_{15}H_8O_3Br_2$ = $(O:)_2C_{14}H_5Br_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von x.x-Dibrom-4-methoxy-phenanthren (Bd. VI, S. 706) mit Chromsäure in Eisessig (PSCHORR, JÄCKEL, *B.* **33**, 1828). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt gegen 160°.

5-Nitro-4-oxy-phenanthrenchinon $C_{14}H_7O_5N$ = $(O:)_2C_{14}H_6(NO_2)\cdot OH$. *B.* Man diazotiert 5-Nitro-4-amino-phenanthrenchinon in salzsaurer Lösung und erwärmt die Diazoniumlösung auf dem Wasserbade (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, *B.* **38**, 3736). — Rotbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei etwa 240° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester mit intensiv roter Farbe, schwer in Eisessig und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien mit rotbrauner Farbe. Wird der äther. Lösung durch Sodalösung entzogen.

Acetat $C_{16}H_9O_6N$ = $(O:)_2C_{14}H_6(NO_2)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Nitro-4-oxy-phenanthrenchinon und Acetanhydrid (J. SCH., L., *B.* **38**, 3736). — Gelbgrüne Nadelbüschel. Sintert von ca. 200° an, schmilzt bei ca. 220° unter Zersetzung.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_3$.

1. ***5-Oxy-1.3-dioxo-2-phenyl-hydrinden*** $C_{15}H_{10}O_3$ = $HO\cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>CH\cdot C_6H_5$.

5-Äthoxy-1.3-dioxo-2-phenyl-hydrinden $C_{17}H_{14}O_3$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{CO}_{CO}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 5 oder 6-Äthoxy-3-benzal-phthalid $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{C(=CH\cdot C_6H_5)}_{CO}>O$ (Syst. No. 2515) durch alkoholische Kalilauge oder besser durch Natriumäthylat; das entstandene Alkalisalz wird durch Salzsäure zerlegt (ONNERTZ, *B.* **34**, 3738). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 172°.

2. ***2-Oxy-1-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_3$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Neben 2-Methoxy-1-methyl-anthrachinon aus 4'-Methoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 155° (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1631). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Alkohol und Benzol. Löslich in Alkalien. — Kaliumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser mit rotvioletter Farbe.

2-Methoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_3$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 4'-Methoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure auf 155°, neben 2-Oxy-1-methyl-anthrachinon (B., G., W., *Soc.* **91**, 1631). — Kanariengelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 184°. Sublimierbar. Löslich in Eisessig und Alkohol. Die Lösung in H_2SO_4 ist scharlachrot.

x-Brom-2-methoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_3Br$ = $(O:)_2C_{15}H_8Br\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-1-methyl-anthrachinon und der berechneten Menge Brom beim Erhitzen in Eisessig (B., G., W., *Soc.* **91**, 1632). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 228°. Schwer löslich in Alkohol. Die rote Lösung in H_2SO_4 wird beim Erwärmen braun.

x-Nitro-2-oxy-1-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_5N$ = $(O:)_2C_{15}H_8(NO_2)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. kalter rauchender Salpetersäure auf 2-Methoxy-1-methyl-anthrachinon, neben x-Nitro-2-methoxy-1-methyl-anthrachinon (B., G., W., *Soc.* **91**, 1632). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 167—168°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter, in Alkali mit brauner Farbe.

x-Nitro-2-methoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{16}H_{11}O_5N$ = $(O:)_2C_{15}H_8(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 2-Methoxy-1-methyl-anthrachinon in kalter rauchender Salpetersäure, neben x-Nitro-2-oxy-1-methyl-anthrachinon (B., G., W., *Soc.* **91**, 1632). — Kanariengelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 179°. Die orangerote Lösung in H_2SO_4 wird beim Erwärmen blutrot.

x.x.x-Trinitro-2-methoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{16}H_9O_9N_3$ = $(O:)_2C_{15}H_6(NO_2)_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer Mischung von überschüssiger HNO_3 und einer Lösung von 2-Methoxy-1-methyl-anthrachinon in konz. Schwefelsäure (B., G., W., *Soc.* **91**,

1633). — Gelbbraunes Pulver (aus Eisessig). F: 212° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol. Schwer löslich in kalter Schwefelsäure; warme Schwefelsäure löst mit brauner Farbe.

3. ***3-Oxy-1-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Kochen des Acetylderivats (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2795). — Nadeln, die von 200° an sublimieren und bei 299—300° schmelzen. Frisch gefällt, in Ammoniak mit Orangefarbe löslich. Lösung in konz. Schwefelsäure bräunlich orange.

Acetat $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man oxydiert das 3.10-Diacetoxy-1-methyl-anthracen (Bd. VI, S. 1037) mit CrO_3 in Eisessig (B., Y. DE SCH., *B.* **31**, 2795). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Benzol.

4. ***4-Oxy-1-methyl-anthrachinon, 4-Methyl-erythrooxyanthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Bei 10 Minuten langem Erhitzen von 5 Tln. Phthalsäureanhydrid mit 2 Tln. p-Kresol und 15 Tln. konz. Schwefelsäure auf 160°, neben p-Kresolphthaleinanhydrid $C_{22}H_{16}O_3$ (Syst. No. 2751) (s. nebenstehende Formel) (BIRUKOW, *B.* **20**, 2069; vgl. BAEYER, DREWSEN, *A.* **212**, 346). Beim Erhitzen von p-Kresolphthaleinanhydrid mit viel konz. Schwefelsäure auf 200° (BAEY., D.). Aus 6'-Oxy-3'-methylbenzophenon-carbonsäure-(2), gelöst in konz. Schwefelsäure, durch Borsäure und rauchende Schwefelsäure (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1637). Aus 4-Methoxy-1-methyl-anthrachinon bei starkem Erhitzen mit H_2SO_4 (BE., G., W., *Soc.* **91**, 1633). — Dunkelbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 169—170° (BI.), 175° (BE., G., W.). Sublimiert (BI.) in rötlichgelben Nadeln (BAEY., D.). Unlöslich in kaltem Ammoniak (BAEY., D.; BI.) und Soda (BI.). Löslich in Natronlauge mit roter (BI.), violetter (BAEY., D.) Farbe. Bildet mit Barytwasser einen ziegelroten (BI.), rotvioletten (BAEY., D.) Lack, der schon durch CO_2 zerlegt wird (BAEY., D.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe; das Absorptionsspektrum dieser Lösung ist fast dasselbe wie das des Erythrooxyanthrachinons (BI.). — Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht 1-Methyl-anthracen (vgl. dazu Bd. V, S. 674) (BI., *B.* **20**, 2070). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 120° entsteht 4-Oxy-anthrachinon-carbonsäure-(1) (BI., *B.* **20**, 2438).

CH₃ · [Ring]—O—[Ring] · CH₃, C, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>O$

4-Methoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 6'-Methoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150° (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1633). — Orangegelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 170—171°.

4-Acetoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Oxy-1-methyl-anthrachinon durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BIRUKOW, *B.* **20**, 2069). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 179—180°.

5. ***1-Oxy-2-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 2'-Oxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2), gelöst in konz. Schwefelsäure, durch Einw. von rauchender Schwefelsäure und Borsäure (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1635). Durch Diazotieren von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in schwefelsaurer Lösung mit KNO_2 und Verkochen (RÖMER, LINK, *B.* **16**, 700; vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **79**, 555; HOLDERMANN, *B.* **39**, 1257). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178° (R., L.), 184—185° (B., G., W.). Sublimiert in langgestreckten gelben Blättchen, die bei 180° schmelzen (R., L.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol (R., L.). Wenig löslich in kalter Kalilauge; unlöslich in Ammoniak, Soda und Alaun (R., L.). Beim Kochen mit Kalkwasser oder Barytwasser entstehen rote unlösliche Lacke (R., L.). Wird durch alkoh. Bleizuckerlösung nicht gefällt (R., L.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (R., L.; B., G., W.). — Kaliumsalz. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit blauroter Farbe (B., G., W.).

1-Acetoxy-2-methyl-anthrachinon $C_{17}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 177° (RÖMER, LINK, *B.* **16**, 702).

Halogenderivate des 1-Oxy-2-methyl-anthrachinons. Vgl. dazu ISLER, *J. pr.* [2] **80**, 288.

6. ***3-Oxy-2-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen eines Gemenges von 2 Tln. o-Kresol, 3 Tln. Phthalsäureanhydrid und 100 Tln. konz. Schwefelsäure auf 160°; man gießt das Produkt in Wasser, filtriert, behandelt Niederschlag und Filtrat mit Äther, vereinigt die äther. Auszüge und destilliert den Äther ab; den Rückstand aus dem Äther löst man in Natronlauge, fällt die Lösung durch HCl und reinigt den Niederschlag durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Sublimieren (BAEYER,

FRAUDE, *A.* **202**, 163). Durch Erhitzen von 2 Tln. o-Kresolphthalein (Syst. No. 2539) (s. nebenstehende Formel) mit 1 Tl. Phthalsäureanhydrid und 100 Tln. konz. Schwefelsäure (B., F.). — Sublimiert in goldgelben Blättchen. Erweicht bei 182° und schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 260—262°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Löst sich in Alkalien und in Kalk- oder Barytwasser mit dunkelrotbrauner Farbe.

HO·C_6H_2(·CH_3)·C(·C_6H_2(·OH)·CH_3)$<$; $C_6H_4<_{CO}^{}>O$

4-Brom-3-oxy-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_9O_3Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus 4 Tln. Dibrom-o-kresolphthalein (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2539) durch 5—6-stdg. Erhitzen mit 1 Tl. Phthalsäureanhydrid und 200 Tln. konz. Schwefelsäure auf 150° (B., F., *A.* **202**, 165). — Gelbe Nadeln. F: 205°. — Geht beim Schmelzen mit Kali in 3.4-Dioxy-2-methyl-anthrachinon über.

Br Br; HO· ·OH; CH_3· C ·CH_3; $C_6H_4<_{CO}^{}>O$

7. ***4-Oxy-2-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf die Lösung von 2'-Oxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) in kalter Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1636). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 178°. Löslich in Alkohol und Eisessig. — Kaliumsalz. Schwer löslich in Wasser mit blauroter Farbe.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_3$.

1. ***4-[β-(4-Oxy-benzoyl)-vinyl]-benzaldehyd, a-[4-Formyl-phenyl]-β-[4-oxy-benzoyl]-äthylen, 4-Oxy-ω-[4-formyl-benzal]-acetophenon, 4'-Oxy-4-formyl-chalkon*** [1]) $C_{16}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CHO$.

4-[β-Anisoyl-vinyl]-benzaldehyd, a-[4-Formyl-phenyl]-β-anisoyl-äthylen, 4'-Methoxy-4-formyl-chalkon [1]) $C_{17}H_{14}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Aus 1 g Terephthalaldehyd und 1 g p-Methoxy-acetophenon bei Gegenwart von alkoh. Kali (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 978). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, heißem Äther und Benzol.

2. ***5.6-Dioxy-1-oxo-2-benzal-hydrinden, 5.6-Dioxy-2-benzal-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_3 = (HO)_2C_6H_2<_{CO}^{CH_2}>C:CH\cdot C_6H_5$.

5.6-Dimethoxy-2-benzal-hydrindon-(1) $C_{18}H_{16}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<_{CO}^{CH_2}>C:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) in Alkohol durch wenig konz. wäßr. Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1102). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 174°.

3. ***2-[2.4-Dioxy-benzal]-indanon-(1), 2-[2.4-Dioxy-benzal]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4<_{CO}^{CH_2}>C:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Man löst 5 g 2.4-Dioxy-benzaldehyd und 5 g Hydrindon-(1) in 25 ccm Eisessig, fügt bei 0° 25 ccm einer gesättigten Lösung von HCl in Eisessig hinzu und leitet 2 Stdn. langsam HCl ein; das sich abscheidende Hydrochlorid wird beim Erwärmen mit Wasser zersetzt (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1092). — Orangebraune Tafeln (aus Methylalkohol). Färbt sich bei 180° dunkel; zersetzt sich bei 210°. Löst sich in Kalilauge mit purpurroter Farbe. Die gelbe Lösung in H_2SO_4 fluoresciert beim Erwärmen grün. — Hydrochlorid. $C_{16}H_{12}O_3 + HCl$. Amorph; in einem Falle wurden dunkelrote Krystalle erhalten.

2-[2-Oxy-4-methoxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_4<_{CO}^{CH_2}>C:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd und Hydrindon-(1) mit methylalkoholischem Kali (P., R., *Soc.* **91**, 1091). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 220° (Zers.). — Läßt sich mit Natriumamalgam zu 1-Oxy-2-[2-oxy-4-methoxy-benzyl]-hydrinden (Bd. VI, S. 1139) reduzieren.

2-[2.4-Dimethoxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_4<_{CO}^{CH_2}>C:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und Hydrindon-(1) in Gegenwart von alkoh. Kali (P., R., *Soc.* **91**, 1094). Durch Einw. von Dimethylsulfat und

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

überschüssigem Alkali auf 2-[2.4-Dioxy-benzal]-hydrindon-(1) (P., R.). — Prismen (aus Alkohol). F: 127°.

2-[4-Methoxy-2-acetoxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{19}H_{16}O_4$ = $C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Digerieren von 2-[2-Oxy-4-methoxy-benzal]-hydrindon-(1) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (P., R., *Soc.* **91**, 1091). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155°.

4. ***2-[3.4-Dioxy-benzal]-indanon-(1), 2-[3.4-Dioxy-benzal]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine gekühlte konz. Lösung von äquimolekularen Mengen Indanon-(1) und Protocatechualdehyd in Alkohol (FEUERSTEIN, *B.* **34**, 414). — Tiefgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 255° bis 256°. Schwer löslich in heißem Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure orangegelb. Färbt Aluminiumbeizen orangegelb.

2-[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-hydrindon-(1), 2-Vanillal-hydrindon-(1) $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_3\cdot(O\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Indanon-(1) und Vanillin in Alkohol durch 50%ige Natronlauge (F., *B.* **34**, 414). — Gelbe mikroskopische Kryställchen. F: 187°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Wird durch konz. Schwefelsäure rot gefärbt. Lösung in Alkali gelb.

6-Brom-2-[3.4-dioxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{16}H_{11}O_3Br$ = $C_6H_3Br<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Durch Paarung von Protocatechualdehyd mit 6-Brom-hydrindon-(1), am besten beim Aufkochen ihrer alkoh. Lösungen mit Salzsäure (KŁOBSKI, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 724). — Bräunlichgelbe Nadeln. F: 279—280°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter, in Natronlauge mit violetter Farbe. Färbt Tonerdebeizen gelb bis hellorange.

6-Brom-2-[4-oxy-3-methoxy-benzal]-hydrindon-(1), 6-Brom-2-vanillal-hydrindon-(1) $C_{17}H_{13}O_3Br = C_6H_3Br<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Paarung von Vanillin mit 6-Brom-hydrindon-(1) bei Gegenwart von Salzsäure (KŁ., v. KO., *B.* **31**, 725). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin-Alkohol). F: 254—255°. Löslich in warmer verd. Natronlauge und in konz. Schwefelsäure mit gelblichroter Farbe.

6-Brom-2-[3-methoxy-4-acetoxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{19}H_{15}O_4Br$ = $C_6H_3Br<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Weiße Krystalle (aus Eisessig-Alkohol). F: 201—202° (KŁ., v. KO., *B.* **31**, 725).

6-Brom-2-[3.4-diacetoxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{20}H_{15}O_5Br$ = $C_6H_3Br<^{CH_2}_{CO}>C:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Weiße Nädelchen (aus Eisessig). F: 153° (KŁ., v. KO., *B.* **31**, 724).

5. ***4-Oxy-1.3-dimethyl-anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C_6H(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Die Lösung von 2'-Oxy-3'.5'-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2) in H_2SO_4 wird erhitzt oder mit rauchender Schwefelsäure versetzt (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1637). — Prismatische Nadeln (aus Eisessig). F: 173—175°.

4-Methoxy-1.3-dimethyl-anthrachinon $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der Lösung von 2'-Methoxy-3'.5'-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure (B., G., W., *Soc.* **91**, 1635). — Krystalle (aus Eisessig). F: 176—177°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Benzol.

6. ***3.4-Dioxy-1(?)-acetyl-phenanthren, C-Acetyl-morphol, Acetomorphol*** $C_{16}H_{12}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot CO$ (?)
HO OH

4-Oxy-3-methoxy-1(?)-acetyl-phenanthren, Acetomorphol-monomethyläther $C_{17}H_{14}O_3 = CH_3\cdot CO\cdot C_{14}H_7(O\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Acetomethylmorphimethin $C_{14}H_8O(CO\cdot CH_3)(O\cdot CH_3)(OH)[CH_2\cdot CH_2\cdot N(CH_3)_2]$ (s. bei Morphin, Syst. No. 4785) mit alkoh. Natriumäthylatlösung auf 150—160°, neben β-Dimethylamino-diäthyläther (KNORR, HÖRLEIN,

STAUBACH, *B.* **42**, 3520). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 161—162° (nach vorangegangenem Sintern). Unlöslich in Wasser und verd. Säuren. Leicht löslich in verd. Natronlauge; die Lösung wird beim Kochen oder beim Stehen rasch dunkler.

Acetomorphol-monomethyläther-semicarbazon $C_{18}H_{17}O_3N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_{14}H_7(O\cdot CH_3)\cdot OH$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: ca. 220° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol (K., H., ST., *B.* **42**, 3520).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_3$.

1. ***Bis-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.ε-bis-[2-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien, Bis-[2-oxy-benzal]-aceton, Disalicylalaceton,*** „Di-o-cumarketon" (Lygosin) $C_{17}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man versetzt eine Lösung von 2 Mol.-Gew. Salicylaldehyd und etwas weniger als 1 Mol.-Gew. Aceton in dem 6—10-fachen Vol. Alkohol mit 3—4 Mol. alkoh. Kali und zerlegt das abgeschiedene Kaliumsalz durch CO_2 (DECKER, FELSER, *B.* **41**, 3001; vgl. FABINYI, D. R. P. 110521; *C.* **1900** II, 302). Entsteht ferner beim Kochen von Dibenzospiropyran $C_6H_4\langle{}^{CH:CH}_{O}\rangle C\langle{}^{CH:CH}_{O}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 2679) mit Alkalien (D., FE., *B.* **41**, 3006). Durch Erhitzen von Bis-glykosidosalicylalaceton (Syst. No. 4776) mit 2°/₀iger Schwefelsäure im Druckrohr auf 100° (TIEMANN, KEES, *B.* **18**, 1968). — Gelbe bis fleischfarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Wird bei 100° grünlich und an der Oberfläche rötlich; F: 168° (Zers.) (D., FE.), 160° (T., K.). Sehr leicht löslich außer in Wasser (D., FE.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Dibenzospiropyran über (D., FE.). Beim Kochen mit 10°/₀iger Natronlauge erfolgt Spaltung in Salicylaldehyd und Aceton (D., FE.). Bei der Einw. von Säuren auf die alkoh. Lösung des Ketons entstehen 2-[2-Oxy-styryl]-benzopyroxoniumsalze (Syst. No. 2407) (D., FE.). — $NaC_{17}H_{13}O_3$. Rote Nadeln (ORIENT, *C.* **1903** I, 835). — $Na_2C_{17}H_{12}O_3 + 7H_2O$. Prismen mit grünlichem Metallglanz (FA.). Löslich in Wasser von 18,4° zu 6,1°/₀, in Alkohol zu 1°/₀, in Glycerin zu 14°/₀ (O.). Färbt Seide gelb (FA.). Wirkt antiseptisch (FA.). — Kaliumsalz. Krystallwasserhaltige, grünmetallglänzende, dunkelrote Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser; wird aus verd. Lösungen durch konz. Alkali quantitativ ausgefällt (D., FE.).

Bis-[2-methoxy-benzal]-aceton $C_{19}H_{18}O_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Durch Kondensation von [2-Methoxy-benzal]-aceton (aus 2-Methoxy-benzaldehyd und überschüssigem Aceton) mit 2-Methoxy-benzaldehyd in alkoh.-alkal. Lösung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3023). Aus dem Natriumsalz des Disalicylalacetons und Methyljodid in Alkohol (FABINYI, SZÉKI, *B.* **40**, 3460). Durch Erwärmen der alkoh. Lösung von 2.6-Bis-[2-methoxy-phenyl]-tetrahydropyron mit etwas Salzsäure (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **31**, 1511; *J. pr.* [2] **60**, 148). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 123° (P.-K.), 124° (F., Sz.), 125° (B., V.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (P.-K.). Gibt mit Eisessig-Schwefelsäure eine blutrote Färbung (B., V.).

Bis-[2-äthoxy-benzal]-aceton $C_{21}H_{22}O_3 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Disalicylalacetons und Äthyljodid (FABINYI, SZÉKI, *B.* **40**, 3461). Aus 9 g 2-Äthoxy-benzaldehyd und 1,75 g Aceton in Alkohol bei Gegenwart von NaOH (STOBBE, HÄRTEL, *A.* **370**, 104). Durch Erwärmen von 2.6-Bis-[2-äthoxy-phenyl]-tetrahydropyron mit alkoh. Salzsäure (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* **32**, 811; *J. pr.* [2] **60**, 149). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 88° (P.-K.), 89° (F., Sz.; ST., H.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Äther (P.-K.). Absorptionsspektrum: ST., *A.* **370**, 94; ST., H., *A.* **370**, 100. Addiert bei + 15° 2 Mol. HCl unter Bildung einer violetten Verbindung, bei —75° 4 Mol. HCl (ST., H., *A.* **370**, 113). Basizität gegen Schwefelsäure: ST., H., *A.* **370**, 124. — Verbindung mit Dichloressigsäure $C_{21}H_{22}O_3 + 2C_2H_2O_2Cl_2$. Orangerot. F: 33° (ST., H., *A.* **370**, 111).

Bis-glykosidosalicylal-aceton („Di-glyko-o-cumarketon") $C_{29}H_{34}O_{13} = (C_6H_{11}O_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH)_2CO$ s. bei Helicin, Syst. No. 4776.

Bis-[2-acetoxy-benzal]-aceton $C_{21}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH)_2CO$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 128° (FABINYI, SZÉKI, *B.* **40**, 3460).

Bis-[5-brom-2-oxy-benzal]-aceton $C_{17}H_{12}O_3Br_2 = (HO\cdot C_6H_3Br\cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-benzaldehyd, Aceton und NaOH in Alkohol (F., S., *B.* **40**, 3459). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 188° (Zers.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in siedendem Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol. Warme verd. Natronlauge löst mit roter Farbe; konz. Natronlauge färbt blauviolett; konz. Schwefelsäure färbt rötlichviolett und löst mit kirschroter Farbe.

Bis-[5-brom-2-methoxy-benzal]-aceton $C_{19}H_{16}O_3Br_2 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Bis-[5-brom-2-oxy-benzal]-acetons durch Kochen mit Methyljodid in Alkohol (F., S., *B.* **40**, 3460). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 137°.

Bis-[5-brom-2-äthoxy-benzal]-aceton $C_{21}H_{20}O_3Br_2 = (C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Bis-[5-brom-2-oxy-benzal]-acetons mit Äthyljodid (F., S., *B.* **40**, 3460). — Gelbe Blättchen. F: 131°. Löslich in Äther und Alkohol.

Bis-[5-brom-2-acetoxy-benzal]-aceton $C_{21}H_{16}O_5Br_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3Br\cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Aus Bis-[5-brom-2-oxy-benzal]-aceton mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (F., S., *B.* **40**, 3459). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 187° bis 188° (Zers.).

Bis-[3-nitro-2-oxy-benzal]-aceton $C_{17}H_{12}O_7N_2 = [HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH]_2CO$. *B.* Aus 3-Nitro-2-oxy-benzaldehyd und Aceton mit alkoh. Natronlauge (F., S., *B.* **40**, 3455). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 231—232° (Zers.). Sehr wenig löslich. Die tief gelblichrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Wasser entfärbt. — Natriumsalz. Rubinrote Krystalle (aus 40%igem Alkohol).

Bis-[3-nitro-2-acetoxy-benzal]-aceton $C_{21}H_{16}O_9N_2 = [CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH]_2CO$. *B.* Aus Bis-[3-nitro-2-oxy-benzal]-aceton durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (F., S., *B.* **40**, 3456). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 228—230° (Zers.).

Bis-[4(?)-nitro-2-oxy-benzal]-aceton $C_{17}H_{12}O_7N_2 = [HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH]_2CO$. *B.* Aus Disalicylalaceton in Eisessig durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig in der Kälte (F., S., *B.* **40**, 3457). — Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 204° (Zers.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot, die Lösung in Alkali kirschrot. — Natriumsalz. Dunkelrot.

Bis-[4(?)-nitro-2-acetoxy-benzal]-aceton $C_{21}H_{16}O_9N_2 = [CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH]_2CO$. Blättchen (aus Eisessig). F: 196° (Zers.) (F., S., *B.* **40**, 3458).

Bis-[5-nitro-2-oxy-benzal]-aceton $C_{17}H_{12}O_7N_2 = [HO\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH]_2CO$. *B.* Aus 5-Nitro-2-oxy-benzaldehyd und Aceton in alkoh. Natron (F., S., *B.* **40**, 3456). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 212—214° (Zers.). Sehr wenig löslich bezw. unlöslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief orangerot. — Natriumsalz. Dunkelrötlichbraun.

Bis-[5-nitro-2-acetoxy-benzal]-aceton $C_{21}H_{16}O_9N_2 = [CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH:CH]_2CO$. Hellgelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 203° (F., S., *B.* **40**, 3457).

Bis-[x.x-dinitro-2-oxy-benzal]-aceton $C_{17}H_{10}O_{11}N_4 = [HO\cdot C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH:CH]_2CO$. *B.* Durch Erwärmen von Disalicylalaceton in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,4) (F., S., *B.* **40**, 3458). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Beginnt bei etwa 240° sich gelbbraun zu färben, wird bei 260° völlig schwarzbraun. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit helloranger Farbe. Unlöslich in wäßr. Alkalien, färbt sich mit diesen aber dunkelrot. Färbt sich am Licht grün.

2. ***Bis-[3-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.ε-bis-[3-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien, Bis-[3-oxy-benzal]-aceton*** $C_{17}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Bis-[3-methoxy-benzal]-aceton $C_{19}H_{18}O_3 = (CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH:CH)_2CO$. *B.* Aus [3-Methoxy-benzal]-aceton und 3-Methoxy-benzaldehyd in alkoh.-alkal. Lösung (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 3023). — Gelbe Nadeln (aus wenig Chloroform + Methylalkohol). F: 52° bis 54°. Leicht löslich, außer in Ligroin. Gibt mit Eisessig-Schwefelsäure orangerote Färbung. — Hydrojodid. Schwarze Nadeln.

3. ***Bis-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien, Bis-[4-oxy-benzal]-aceton*** $C_{17}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Existiert in einer stabilen gelben und einer labilen grünen Modifikation. Da der Beweis für eine chinoide Konstitution der grünen Verbindung entsprechend $O:C_6H_4:CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH:C_6H_4:O$ nicht erbracht werden konnte, scheint Diastereoisomerie vorzuliegen (ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **36**, 133).

Labile, grüne Modifikation. *B.* Durch allmähliches Eintragen von 50 ccm konz. Salzsäure in eine eisgekühlte Lösung von 20 g p-Oxy-benzaldehyd in 40 ccm Aceton, Waschen des sich abscheidenden Hydrochlorids der labilen Modifikation mit Äther und Zerlegen des Salzes mit Wasser (Z., M.). — Dunkelgrüne Blättchen. In Alkohol und Eisessig mit tiefgrüner Farbe löslich; unlöslich in Benzol, Benzin, Äther und Chloroform. — Beim Erwärmen färben sich die Lösungen braun unter Bildung der stabilen Modifikation; letztere entsteht auch beim Erhitzen auf 145°. Aus der dunkelorangefarbenen Lösung in Soda fällen Säuren die stabile Modifikation. — Hydrochlorid. *B.* Durch Zusammenreiben der labilen Modifikation mit konz. Salzsäure (Z., M.). Grüne Blättchen.

Stabile, gelbe Modifikation. *B.* Durch Erhitzen der labilen Modifikation oder ihrer Lösungen (Z., M., *B.* **36**, 131, 133). — Orangegelbe Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 237—238°. Leicht löslich in Eisessig, Aceton, Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Chloroform. Die Lösung in Alkalien ist dunkelorangerot. — Gibt mit Mineralsäuren oder stärkeren organischen Säuren dunkelviolette bis blauschwarze Oxoniumsalze, die von Wasser

und Alkohol sofort zersetzt werden (Z., M., *B.* **36**, 132). Addiert in trocknem wie in gelöstem Zustande $1^1/_2$ Mol. HBr; die so erhaltene Verbindung ist jedoch unbeständig und geht unter HBr-Verlust leicht in das Monohydrobromid über (Z., M., *B.* **38**, 760). — Hydrochlorid $C_{17}H_{14}O_3 + HCl$. Blauschwarze Prismen (aus Aceton + konz. Salzsäure) (Z., M., *B.* **36**, 132). — Hydrobromid $C_{17}H_{14}O_3 + HBr$. Blauschwarze große Krystalle (aus Eisessig + HBr) (Z., M., *B.* **36**, 132). — Sulfat $C_{17}H_{14}O_3 + H_2SO_4$. Metallglänzende, fast schwarze Nadeln (aus Äther-Aceton + konz. Schwefelsäure) (Z., M., *B.* **36**, 132).

Bis-[4-methoxy-benzal]-aceton, Dianisalaceton $C_{19}H_{18}O_3 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH)_2CO$. *B.* Durch 2-tägiges Stehenlassen einer mit 20 g 10%iger Natronlauge und 100 ccm Wasser versetzten Lösung von 14 g Anisalaceton und 12 g Anisaldehyd in 110 g Alkohol (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1192). Durch Einw. von Methyljodid in Alkali auf (stabiles) Bis-[4-oxy-benzal]-aceton (ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **36**, 131). — Gelbe Blätter (aus Essigester). F: 126,5—127° (Z., MÜ.), 129—130° (BAE., VI.). Leicht löslich mit gelber Farbe in Chloroform und Benzol, sonst schwer löslich (BAE., VI.); löslich in Eisessig mit intensiv gelber Farbe und roter Fluorescenz (STRAUS, ECKER, *B.* **39**, 2988 Anm. 1). Absorptionsspektrum: BAKER, *Soc.* **91**, 1492; STOBBE, *A.* **370**, 94; STO., HAERTEL, *A.* **370**, 100. — Beim Überleiten von Chlorwasserstoff über gepulvertes Dianisalaceton (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1474; STO., HAE., *A.* **370**, 113) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in Lösungen des Dianisalacetons in Eisessig (BAE., VI., *B.* **35**, 1192), Essigester oder Benzol (VO., MU.) entsteht ein Bishydrochlorid („Bishydrochlorid 2 A") (s. u.). Bei —75° addiert festes Dianisalaceton 5 Mol. HCl (STO., HAE., *A.* **370**, 113; vgl. VO., TUBANDT, *B.* **37**, 1647). Die orangefarbene Lösung von Dianisalaceton in flüssigem SO_2 hinterläßt beim Abdunsten eine rötliche Krystallmasse, die bei 120° wieder in das ursprüngliche Keton übergeht (STR., E., *B.* **39**, 2988 Anm. 1). Beim Zusammenbringen von Dianisalaceton mit konz. Schwefelsäure in eisgekühltem Essigester bilden sich rote bis dunkelrotviolette Nädelchen, die auf 1 Mol. $C_{19}H_{18}O_3$ 1—2 Mol. H_2SO_4 enthalten und um so dunkler gefärbt sind, je mehr H_2SO_4 vorhanden ist (VO., MU., *B.* **36**, 1481; VO., HAYAKAWA, *B.* **36**, 3544; vgl. HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1903** II, 284). Basizität von Dianisalaceton gegen Schwefelsäure: STO., HAE., *A.* **370**, 124. Die Lösung von Dianisalaceton in rauchender Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit konz. Schwefelsäure rot (BAE., VI.). Addition von Phosphorsäure: HO., V. DO. Literatur über die Konstitution der additionellen Verbindungen des Dianisalacetons mit Säuren s. im Artikel Dibenzalaceton (Bd. VII, S. 501). Einw. von Oxalylchlorid auf Dianisalaceton s. STAUDINGER, *B.* **42**, 3974 [1]). Dianisalaceton gibt mit Diphenylketen in siedendem Toluol oder beim Zusammenschmelzen mit Diphenylketen-Chinolin $a.\varepsilon$-Bis-[4-methoxy-phenyl]-γ-[diphenyl-methylen]-$a.\delta$-pentadien (Bd. VI, S. 1065) (STAUDINGER, *B.* **41**, 1498).

Dianisalaceton-monohydrochlorid $C_{19}H_{18}O_3 + HCl$. *B.* Durch Überleiten von Chlorwasserstoff über Dianisalaceton bei —15° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *C.* **1903** II, 284). — Dianisalaceton-bishydrochlorid 2 A $C_{19}H_{18}O_3 + 2HCl$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die Lösung von Dianisalaceton in Eisessig (BAEYER, VILLIGER, *B.* **35**, 1192), Essigester oder Benzol (VORLÄNDER, MUMME, *B.* **36**, 1475) oder durch Überleiten von HCl über das gepulverte Keton bei Zimmertemperatur (VO., MU.) oder bei —15° (HO., V. DO.). Blaurote bis schwarze Würfel. Sintert gegen 110°, schmilzt bei 123° unter Zersetzung (VO., MU.). — Dianisalaceton-monohydrobromid A $C_{19}H_{18}O_3 + HBr$. *B.* Durch Einleiten von HBr in eine Lösung des Ketons in Benzol (VO., HAYAKAWA, *B.* **36**, 3543). Brauner Niederschlag. F: ca. 165° (Zers.). — Dianisalaceton-bishydrobromid 2 A (HO., V. DO.). *B.* Durch Einw. von HBr auf in Benzol oder Essigester suspendiertes Monohydrobromid A (VO., HAY., *B.* **36**, 3543). Schwarzvioletter Niederschlag; geht beim Aufbewahren unter HBr-Verlust in das Monohydrobromid über. — Dianisalaceton-hydrojodid. Schwarze Nadeln (BAE., VI.). — Verbindung $2C_{19}H_{18}O_3 + HI + 2I$. *B.* Aus der Verbindung $2C_{19}H_{18}O_3 + HI + 4I$ (s. u.) beim Behandeln mit Äther oder Eisessig (HANTZSCH, DENSTORFF, *A.* **349**, 42). Rotviolette Prismen. F: 165—167°. Löslich in siedendem Eisessig mit fuchsinroter Farbe. Scheidet sich aus Eisessig bei rascher Abkühlung in grünschwarzen Nädelchen vom Zersetzungspunkt 156—159° ab, die in Berührung mit der Mutterlauge in die rotvioletten Prismen übergehen. Beide Modifikationen werden durch Alkohol zerlegt unter Bildung von Dianisalaceton. — Verbindung $2C_{19}H_{18}O_3 + HI + 4I$. *B.* Aus Dianisalaceton, Jod und Jodwasserstoff in Benzol (HAN., DE.). Schwarzgrauer amorpher Niederschlag. Zersetzt sich bei 137—142°. Verliert beim Behandeln mit Äther oder Eisessig Jod unter Bildung der Verbindung $2C_{19}H_{18}O_3 + HI + 2I$. — Verbindung mit Chloressigsäure $C_{19}H_{18}O_3 + 4C_2H_3O_2Cl$. Orangegelb. F: 45° (STOBBE, HAERTEL, *A.* **370**, 111). — Verbindungen mit Dichloressigsäure. $C_{19}H_{18}O_3 + C_2H_2O_2Cl_2$ (HO., V. DO.). Orangegelb. F: 96° (ST., HAE.). — $C_{19}H_{18}O_3 + 2C_2H_2O_2Cl_2$. Orangegelbe Krystalle mit $2H_2O$ oder orangerote wasserfreie

[1]) Vgl. dazu Bd. VI, S. 1038 Anm.

Krystalle. F: 92° (ST., HAE.). — Verbindungen mit Trichloressigsäure $C_{19}H_{18}O_3 + C_2HO_2Cl_3$. Zinnoberrot. F: 93° (ST., HAE.). — $C_{19}H_{18}O_3 + 2C_2HO_2Cl_3$. Carminrote Krystalle. F: 63° (ST., HAE.). — Verbindung mit Pikrinsäure $C_{19}H_{18}O_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbrote Blätter (aus Alkohol) (BAE., VI.; VO., MU., *B.* **36**, 1475).

Bis-[4-acetoxy-benzal]-aceton $C_{21}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH)_2CO$. *B.* Aus Bis-[4-oxy-benzal]-aceton mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* **36**, 131). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°.

4. ***Styryl-[α-oxy-β-(4-oxy-phenyl)-vinyl]-keton, δ-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-ε-[4-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien*** $C_{17}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C(OH)\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$.

Styryl-[α-phenoxy-β-(4-methoxy-phenyl)-vinyl]-keton, δ-Phenoxy-γ-oxo-α-phenyl-ε-[4-methoxy-phenyl]-α.δ-pentadien $C_{24}H_{20}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH{:}C(O\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Phenoxy-α-anisal-aceton und Benzaldehyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (STOERMER, WEHLN, *B.* **35**, 3558). — Gelbe Nadeln. F: 155°.

5. ***[4-Oxy-styryl]-[α-oxy-β-phenyl-vinyl]-keton, β-Oxy-γ-oxo-α-phenyl-ε-[4-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH{:}C(OH)\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[4-Methoxy-styryl]-[α-phenoxy-β-phenyl-vinyl]-keton, β-Phenoxy-γ-oxo-α-phenyl-ε-[4-methoxy-phenyl]-α.δ-pentadien $C_{24}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CH{:}C(O\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Phenoxy-α-benzal-aceton und Anisaldehyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (ST., W., *B.* **35**, 3558). — Gelbe Krystalle. F: 119—120°.

6. ***ε-Oxo-α-phenyl-ε-[2.4-dioxy-phenyl]-α.γ-pentadien, Cinnamylidenresacetophenon, Cinnamalresacetophenon*** $C_{17}H_{14}O_3 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

Cinnamalresacetophenon-diäthyläther $C_{21}H_{22}O_3 = C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}CH\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Resacetophenon-diäthyläther und Zimtaldehyd in üblicher Weise (HALLER, v. KOSTANECKI, *B.* **30**, 2950). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125°.

7. ***Enolform des α.α-Dibenzoyl-acetons*** $C_{17}H_{14}O_3 = (C_6H_5\cdot CO)_2C{:}C(OH)\cdot CH_3$ oder $(C_6H_5\cdot CO)(CH_3\cdot CO)C{:}C(OH)\cdot C_6H_5$ s. Bd. VII, S. 872.

8. ***1.2-Bis-[4-oxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(4)*** $C_{17}H_{14}O_3 =$
$\begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot C\cdot CH_2 \\ \| \\ HO\cdot C_6H_4\cdot C\cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CO$.

1.2-Bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclopenten-(1)-on-(4) („Dimethoxystilbenaceton") $C_{19}H_{18}O_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\cdot CH_2 \\ \| \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot C\cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CO$. *B.* Aus Anisaldehyd, Aceton und wenig Zinkchlorid bei 140° (LIPPMANN, FRITSCH, *B.* **38**, 1629). — Hellbraune Krystalle. F: 129°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln.

9. ***9-Oxy-10.9²-dioxo-9-propyl-phenanthren-dihydrid-(9.10), Oxy-acetonyl-phenanthron, Acetonphenanthrenchinon*** $C_{17}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit überschüssigem Aceton auf 200° (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* **41**, 274; J., MILLER, *Soc.* **47**, 12). Beim Schütteln von Amino-acetonyl-phenanthron $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C(NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4\cdot CO \end{matrix}$ mit einer wäßr. Lösung von Oxalsäure (J., ST., *Soc.* **41**, 273; J., M., *B.* **17**, 2828). — Dünne Tafeln (aus Äther). F: 89,5° bis 90° (J., ST.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton (J., ST.). — Zerfällt bei 190° in Aceton und Phenanthrenchinon (J., ST.). Wird durch Zinkstaub und Essigsäure (J., M., *B.* **17**, 2829), leichter durch rauchende Jodwasserstoffsäure (J., KLINGEMANN, *B.* **21**, 2933) in Methyl-diphenylen-furan $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C \text{---} CH \\ | \quad\quad \| \quad\quad \| \\ C_6H_4\cdot C\cdot O\cdot C\cdot CH_3 \end{matrix}$ übergeführt. Beim Kochen von Acetonphenanthrenchinon mit Wasser oder Alkohol oder beim Erwärmen mit Alkalien entsteht Phenanthrenchinon (J., ST., *Soc.* **41**, 273). Ammoniak in die äther. Lösung geleitet, erzeugt Amino-acetonyl-phenanthron (J., ST., *Soc.* **41**, 274). Beim Erwärmen mit 20 Tln. 50%iger alkoh. Schwefelsäure auf 45° entsteht eine Verbindung $C_{34}H_{22}O_3$, die (aus Benzol) in Nädelchen krystallisiert und bei 238° schmilzt (WADSWORTH, *Soc.* **59**, 105).

Alkoh. Kali bewirkt Spaltung in Aceton und Acetondiphenanthrenchinon $C_{31}H_{22}O_5$ (Syst. No. 840) (J., M., *B.* **17**, 2829); ebenso wirkt Diäthylamin (J., M., *Soc.* **47**, 20). Mit Aceton und konz. Kalilauge entsteht Diacetonphenanthrenchinon (Syst. No. 808) (J., M., *B.* **17**, 2826). Acetanhydrid wirkt auf Acetonphenanthrenchinon bei Zimmertemperatur nicht ein; bei höherer Temperatur entsteht Phenanthrenchinon (J., St., *Soc.* **41**, 275).

5. ζ-Oxy-γ.δ-dioxo-α.ζ-diphenyl-α-hexylen, [β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-styryl-diketon $C_{18}H_{16}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer eisessigsauren Lösung von Oxalyldiacetophenon (Bd. VII, S. 895) mit Jodwasserstoffsäure (P. Schmidt, *B.* **28**, 1210). — Prismen (aus Ligroin). F: 114—115°. — Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt. Liefert mit Brom ε.ζ-Dibrom-α-oxy-γ.δ-dioxo-α.ζ-diphenyl-hexan.

1) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_3$.

1. ***3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4-Oxy-3-phenyl-naphthochinon-(1.2)*** $C_{16}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Einleiten eines starken Luftstromes in die warme Lösung von 1.3-Dioxy-2-phenyl-naphthalin (Bd. VI, S. 1040) in Natronlauge, wobei als Zwischenprodukt die Verbindung $C_{32}H_{22}O_5$ (Bd. VI, S. 1040) auftritt (Volhard, *A.* **296**, 18). Man erwärmt 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) mit verd. Natronlauge bis zu völliger Lösung, und fällt mit Salzsäure; zur Reinigung krystallisiert man den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (Zincke, Breuer, *A.* **226**, 32). — Goldglänzende Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 143,5—144,5° (Z., B.), 146—147° (V.). Sublimiert schwer und nur unter teilweiser Zersetzung (Z., B.). Leicht löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$ und in heißem Alkohol, weniger in Ligroin und kalter Essigsäure; unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (Z., B.). Leicht löslich in Ammoniak und in Alkalien (V.). — Wird von Chromsäuregemisch zu Benzoesäure oxydiert (Z., B., *A.* **226**, 52). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$-Lösung ohne Zusatz von Alkali entstehen Benzoesäure und Phthalsäure (Z., B., *A.* **226**, 52); wendet man eine alkal. $KMnO_4$-Lösung an, so entstehen Benzoesäure und Phthalonsäure (Syst. No. 1336) (Z., B., *A.* **226**, 53; Z., *A.* **240**, 142; Chattaway, Lewis, *Soc.* **65**, 874). Bei der Destillation entsteht mit Zinkstaub β-Phenyl-naphthalin (V.). Bei der Reduktion mit wäßr. Jodwasserstoffsäure erhält man 1.3.4-Trioxy-2-phenyl-naphthalin (Bd. VI, S. 1142) (Z., B., *A.* **226**, 35). Beim Erhitzen mit wäßr. schwefliger Säure auf 120° bis 130° entsteht ein Chinhydron, das aus Benzol in stahlblauen Nadeln oder Blättern krystallisiert und bei 154—155° schmilzt (Z., B., *A.* **226**, 34). Die Lösung des Oxy-phenyl-naphthochinons in konz. Schwefelsäure färbt sich mit thiophenhaltigem Benzol erst grün, dann dunkelblau (V.). — Die Alkalisalze sind tiefrot, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in konz. Alkalilauge fast unlöslich (Z., B., *A.* **226**, 33). — $AgC_{16}H_9O_3$. Braunroter krystallinischer Niederschlag. Löslich in Wasser und Alkohol (Z., B.; V.). — $Ca(C_{16}H_9O_3)_2$. Gleicht dem Bariumsalz; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (Z., B.). — $Ba(C_{16}H_9O_3)_2$. Braune Nadeln oder dicke, fast schwarze Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Alkohol und Wasser (Z., B.).

$C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO-C\cdot C_6H_5\\ CO-C\cdot OH\end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH)=C\cdot C_6H_5\\ CO-CO\end{smallmatrix}$

Methyläther $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_4({:}O)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Oxy-phenyl-naphthochinons und Methyljodid (Volhard, *A.* **296**, 20). — Braungelbe Krystalle (aus Methylalkohol). F: 122—123°. — Reagiert mit o-Phenylendiamin auch bei stundenlangem Kochen nicht. Gibt die Indopheninreaktion.

Acetat $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_4({:}O)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Oxy-phenyl-naphthochinons mit Essigsäureanhydrid (V., *A.* **296**, 21). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 112—113,5° (V.), 110—111° (Zincke, Breuer, *A.* **226**, 34). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Z., B.).

Monoimid $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH)=C\cdot C_6H_5\\ CO——C{:}NH\end{smallmatrix}$ vgl. hierzu 3-Amino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\cdot C\cdot C_6H_5\\ CO-C\cdot NH_2\end{smallmatrix}$, Syst. No. 1874.

Monoxim $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot C_{10}H_4({:}O)({:}N \cdot OH) \cdot OH$. *B.* Aus Oxy-phenyl-naphthochinon mit alkoh. Hydroxylaminlösung bei 100° im Druckrohr (Volhard, *A.* **296**, 22). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 215—216°. Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ braunschwarz.

2. ***2-[2-Oxy-benzal]-indandion-(1.3), 2-Salicylal-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-[2-oxy-benzal]-hydrinden, α.γ-Diketo-β-salicylal-hydrinden*** $C_{16}H_{10}O_3$ $= C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen von Indandion-(1.3) und Salicylaldehyd beim kurzen Erwärmen auf 100° (v. Kostanecki, Łączkowski, *B.* **30**, 2139). — Orangefarbene Prismen mit violettem Flächenschimmer (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 196°. Färbt sich beim Eintragen in konz. Schwefelsäure dunkelrot; die Lösung ist jedoch gelb. Die Lösung in Alkalien ist fuchsinrot, wird aber nach kurzer Zeit rötlichgelb.

Äthyläther $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylaldehyd-äthyläther und Indandion-(1.3) beim 5 Minuten langen Erhitzen auf 110° (v. K., Ł., *B.* **30**, 2140). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die allmählich in rhomboedrische (?) Kryställchen zerfallen. F: 135°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

Acetat $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim kurzen Kochen von 2-[2-Oxy-benzal]-indandion-(1.3) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. K., Ł., *B.* **30**, 2140). — Rosettenförmig gruppierte, gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°.

3. ***2-[3-Oxy-benzal]-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-[3-oxy-benzal]-hydrinden*** $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim langsamen Erhitzen molekularer Mengen von Indandion-(1.3) und m-Oxy-benzaldehyd auf 110° (v. K., Ł., *B.* **30**, 2140). — Gelbe Blättchen (aus Phenol-Alkohol oder aus Eisessig). F: 222°. Färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure rot, während die Lösung gelb ist. In Alkalien mit gelber Farbe löslich.

Äthyläther $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus m-Äthoxy-benzaldehyd und Indandion-(1.3) bei 110° (v. K., Ł., *B.* **30**, 2141). — Gelbliche Täfelchen (aus Alkohol). F: 131—132°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

Acetat $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Eisessig-Alkohol). F: 140° (v. K., Ł., *B.* **30**, 2141).

4. ***2-[4-Oxy-benzal]-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-[4-oxy-benzal]-hydrinden*** $C_{16}H_{10}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Aus Indandion-(1.3) und p-Oxy-benzaldehyd (v. K., Ł., *B.* **30**, 2141). — Gelbe Nädelchen (aus Pyridin-Alkohol oder Phenol-Alkohol); orangegelbe Nadeln (aus Eisessig), die bei 100° ihren Glanz behalten, beim Waschen mit Alkohol jedoch in ein gelbes Krystallpulver zerfallen. F: 239°. Färbt sich mit Alkalien orange, mit konz. Schwefelsäure gelblichrot.

Äthyläther $C_{18}H_{14}O_3 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus p-Äthoxy-benzaldehyd und Indandion-(1.3) bei 110° (v. K., Ł., *B.* **30**, 2142). — Verfilzte gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 139°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichrot.

Acetat $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Gelbliche Nädelchen (aus Eisessig-Alkohol). F: 162° (v. K., Ł., *B.* **30**, 2141).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_3$.

1. ***1.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-dion-(2.5)*** $C_{17}H_{12}O_3 = \begin{matrix} HO \cdot C:C(C_6H_5) \\ OC \cdot CH(C_6H_5) \end{matrix} > CO$ ist demotrop mit 1.3-Diphenyl-cyclopentantrion-(2.4.5) (α.α'-Oxalyl-dibenzylketon), Bd. VII, S. 875.

Methyläther $C_{18}H_{14}O_3 = \begin{matrix} CH_3 \cdot O \cdot C:C(C_6H_5) \\ OC \cdot CH(C_6H_5) \end{matrix} > CO$. *B.* Bei eintägigem Erhitzen des Silbersalzes des α.α'-Oxalyl-dibenzylketons mit 3 Tln. CH_3I auf 100° (Claisen, Ewan, *A.* **284**, 269). — Gelbe Nädelchen (aus Methylalkohol). F: 94—95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol. Löst sich in warmer Sodalösung mit intensiv violetter Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. n-Natronlauge Dibenzylketon und α.α'-Oxalyl-dibenzylketon.

Acetat $C_{19}H_{14}O_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C:C(C_6H_5) \\ OC\cdot CH(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!CO$. *B.* Bei $^1/_2$-stündigem Kochen von 1 Tl. *a.a'*-Oxalyl-dibenzylketon mit 7 Tln. Essigsäureanhydrid (C., E., *A.* **284**, 264). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 103—104°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, fast unlöslich in Ligroin. Verbindet sich mit Basen; die Alkalisalze sind dunkelviolett. — $KC_{19}H_{13}O_4$. Fast schwarze Schüppchen. Leicht löslich in Wasser. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in *a.a'*-Oxalyl-dibenzylketon und Acetat.

2. ***5.8-Dioxy-1-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[5.8-dioxy-naphthyl-(1)]-keton*** $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 5-Benzoyl-naphthochinon-(1.4) mit Zinnchlorürlösung (Kegel, *A.* **247**, 183). — Blättchen (aus Benzol). F: 190—191° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem, ziemlich löslich in heißem Benzol. — Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 154—155° schmelzendes Acetylderivat.

3. ***4-Oxy-1-[2-oxy-benzoyl]-naphthalin, 4-Oxy-1-salicoyl-naphthalin, [2-Oxy-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton*** $C_{17}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$.

4-Methoxy-1-[2-oxy-benzoyl]-naphthalin, 4-Methoxy-1-salicoyl-naphthalin, [2-Oxy-phenyl]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton $C_{18}H_{14}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen der diazotierten Lösung von [2-Amino-phenyl]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (Ullmann, Denzler, *B.* **39**, 4338). — Schwach gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

4. ***1.8-Dioxy-2-benzoyl-naphthalin, Phenyl-[1.8-dioxy-naphthyl-(2)]-keton*** $C_{17}H_{12}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_5(OH)_2$. *B.* Aus 1.8-Dioxy-naphthalin, Benzoesäure (Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid) und Zinkchlorid (Lange, D. R. P. 126199; *C.* **1901** II, 1287). Aus 1.8-Dioxy-naphthalin im verd. Alkohol durch Erhitzen mit Benzotrichlorid (L., D. R. P. 129036; *C.* **1902** I, 689). Aus dem Dibenzoat des 1.8-Dioxy-naphthalins in Nitrobenzol durch Erhitzen mit Zinkchlorid auf 140—150° (L., D. R. P. 129035; *C.* **1902** I, 688). — F: 121—122°. Der Tonerdelack ist orange.

Diacetat $C_{21}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_{10}H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. F: 115—116° (L., D. R. P. 126199; *C.* **1901** II, 1287).

5. ***1-Oxy-2-[2-oxy-benzoyl]-naphthalin, 1-Oxy-2-salicoyl-naphthalin, [2-Oxy-phenyl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton*** $C_{17}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus dem Benzonaphthopyran der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2470) beim Schmelzen mit Kali oder beim Erhitzen mit alkoh. Kali auf 200° (Phomina, *A.* **257**, 93). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 103—106°. Sehr leicht löslich.

Dimethyläther $C_{19}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. Gelbliches Krystallpulver. F: 64—66° (P., *A.* **257**, 93). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Diacetat $C_{21}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 135—137° (P., *A.* **257**, 93).

Oxim $C_{17}H_{13}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Gelbliches Pulver (aus Alkohol oder Benzol). F: 195—196° (P., *A.* **257**, 94).

6. ***2-Oxy-1-[2-oxy-benzoyl]-naphthalin, 2-Oxy-1-salicoyl-naphthalin, [2-Oxy-phenyl]-[2-oxy-naphthyl-(1)]-keton*** oder ***3-Oxy-2-[2-oxy-benzoyl]-naphthalin, 3-Oxy-2-salicoyl-naphthalin, [2-Oxy-phenyl]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-keton*** $C_{17}H_{12}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Aus dem (aus Salicylsäure-β-naphthylester erhältlichen) Benzonaphthopyran $C_{10}H_6<^{O}_{CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2470) durch Schmelzen mit Kali oder durch Erhitzen mit alkoh. Kali auf 200° (Phomina, *A.* **257**, 90). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 168—169°. Löslich in Alkalien; beim Erwärmen dieser Lösungen wird Benzonaphthopyran zurückgebildet. — $K_2C_{17}H_{10}O_3$. Gelbe Nadeln.

Dimethyläther $C_{19}H_{16}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 66—68° (Ph., *A.* **257**, 91).

Diäthyläther $C_{21}H_{20}O_3 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot C_2H_5$. Schmilzt bei 138—141° (Ph., *A.* **257**, 91).

Diacetat $C_{21}H_{16}O_5 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 107—108° (Ph., *A.* **257**, 91).

Oxim $C_{17}H_{13}O_3N = HO\cdot C_6H_4\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. Bräunliche Krystalle (aus Alkoho oder Benzol). F: 187—188° (Ph., *A.* **257**, 91).

3. 1-Methyl-1.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-dion-(2.5) $C_{18}H_{14}O_3$ =

$$\begin{matrix} HO\cdot C = C(C_6H_5) \\ OC\cdot C(CH_3)(C_6H_5) \end{matrix} \Big> CO$$ ist desmotrop mit 1-Methyl-1.3-diphenyl-cyclopentantrion-(2.4.5) (α-Methyl-α.α'-oxalyl-dibenzylketon), Bd. VII, S. 875.

Methyläther $C_{19}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C = C(C_6H_5) \\ OC\cdot C(CH_3)(C_6H_5) \end{matrix} \Big> CO$. *B.* Aus dem Silbersalz des α-Methyl-α.α'-oxalyl-dibenzylketons und CH_3I (CLAISEN, EWAN, *A.* **284**, 270). Aus dem Methyläther des 1.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-ol-(4)-dions-(2.5) (S. 357) mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung und CH_3I (C., E.). — Gelbe Würfel (aus Methylalkohol). F: 79°. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Kalilauge in Methylalkohol und α-Methyl-α.α'-oxalyl-dibenzylketon.

Acetat $C_{20}H_{16}O_4$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C = C(C_6H_5) \\ OC\cdot C(CH_3)(C_6H_5) \end{matrix} \Big> CO$. *B.* Bei 1-stündigem Kochen von 1 Tl. α-Methyl-α.α'-oxalyl-dibenzylketon mit 7 Tln. Essigsäureanhydrid (C., E., *A.* **284**, 268). — Schwefelgelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 111—112°.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{16}O_3$.

1. ***ε-Oxo-α-phenyl-η-[3.4-dioxy-phenyl]-α.γ.ζ-heptatrien, [3.4-Dioxy-benzal]-cinnamal-aceton*** $C_{19}H_{16}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

[3.4-Dimethoxy-benzal]-cinnamal-aceton $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd und Cinnamalaceton in alkoh. Lösungen durch Natronlauge (FRANCESCONI, CUSMANO, *G.* **38** II, 77). — Hellgelbe Blättchen (aus Äther). F: 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Essigester, Benzol.

2. ***1.3-Bis-[2-oxy-benzal]-cyclopentanon-(2), 1.3-Disalicylal-cyclopentanon-(2)*** $C_{19}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot OH) \\ H_2C\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot OH) \end{matrix} \Big> CO$. *B.* Aus Salicylaldehyd und Cyclopentanon in wäßr.-alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natronlauge; man löst das ausgeschiedene rote Natriumsalz in Wasser und fällt mit Essigsäure (MENTZEL, *B.* **36**, 1502). — Gelbe bis rötlichgelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 190° (Zers.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Färbt gebeizte wie ungebeizte Wolle in orangegelben, wenig lichtechten Tönen.

1.3-Bis-[2-äthoxy-benzal]-cyclopentanon-(2) $C_{23}H_{24}O_3$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5) \\ H_2C\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5) \end{matrix} \Big> CO$. *B.* Aus Salicylaldehyd-äthyläther und Cyclopentanon in Alkohol bei Gegenwart von NaOH (STOBBE, HAERTEL, *A.* **370**, 101, 105). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 110° (ST., H.). Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform: ST., *A.* **370**, 94; ST., H., *A.* **370**, 101. — Addiert bei + 15° 1 Mol. HCl zu einer violettschwarzen Verbindung, bei — 75° $4^1/_2$ Mol. HCl (ST., H., *A.* **370**, 114). Basizität gegen starke Säuren: ST., H., *A.* **370**, 124.

3. ***1.3-Bis-[4-oxy-benzal]-cyclopentanon-(2)*** $C_{19}H_{16}O_3$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot OH) \\ H_2C\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot OH) \end{matrix} \Big> CO$. *B.* Analog dem 1.3-Bis-[2-oxy-benzal]-cyclopentanon-(2) (MENTZEL, *B.* **36**, 1503). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich gegen 270° dunkelbraun und schmilzt oberhalb 300°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe. — Färbt Wolle in lichtechten gelben Tönen.

1.3-Dianisal-cyclopentanon-(2) $C_{21}H_{20}O_3$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3) \\ H_2C\cdot C(:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3) \end{matrix} \Big> CO$. *B.* Analog dem 1.3-Dibenzal-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 513) (VORLÄNDER, HOBOHM, *B.* **29**, 1838). — Gelbe Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 212° (V., Ho.), 215° (WALLACH, *C.* **1908** I, 639). Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform: STOBBE, *A.* **370**, 94; ST., HAERTEL, *A.* **370**, 101. — Addiert bei + 15° 2 Mol. HCl (ST., HAE., *A.* **370**, 114; V., MUMME, *B.* **36**, 1477), bei — 75° 5 Mol. HCl (ST., HAE., *A.* **370**, 114). Basizität gegen starke Säuren: ST., HAE., *A.* **370**, 124. — $C_{21}H_{20}O_3 + 2HCl$. Violettschwarz (V., M.; ST., HAE., *A.* **370**, 114). — Verbindung mit Chloressigsäure: $C_{21}H_{20}O_3 + 5C_2H_3O_2Cl$. Orangerot. F: 48° (ST., HAE., *A.* **370**, 112). — Verbindungen mit Dichloressigsäure: $C_{21}H_{20}O_3 + C_2H_2O_2Cl_2$.

Orangegelb. F: 133° (St., Hae.). — $C_{21}H_{20}O_3 + 2C_2H_2O_2Cl_2$. Scharlachrot. F: 85° (St., Hae.). — Verbindungen mit Trichloressigsäure: $C_{21}H_{20}O_3 + 2C_2HO_2Cl_3$. Granatrote Krystalle. F: 73° (St., Hae.). — $C_{21}H_{20}O_3 + 2C_2HO_2Cl_3 + 2H_2O$. Orangegelb (St., Hae.).

4. ***γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[1-oxy-naphthyl-(2)]-propan*** $C_{19}H_{16}O_3$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[2-äthoxy-phenyl]-γ-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-propan $C_{23}H_{20}O_4Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [2-Äthoxy-styryl]-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton (S. 365) mit Brom in CS_2-Lösung (Alperin, v. Kostanecki, *B.* **32**, 1038). — Prismen (aus Benzol-Alkohol). F: 155—156°.

5. ***γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[1-oxy-naphthyl-(2)]-propan*** $C_{19}H_{16}O_3$ = $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[4-methoxy-phenyl]-γ-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-propan $C_{22}H_{18}O_4Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus [4-Methoxy-styryl]-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton mit Brom (Keller, v. Kostanecki, *B.* **32**, 1035). — Nädelchen (aus Chloroform-Äther). F: 135,5°.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{18}O_3$.

1. ***1.3-Bis-[4-oxy-benzal]-cyclohexanon-(2)*** $C_{20}H_{18}O_3$ =

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \cdot CO \cdot C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$

1.3-Dianisal-cyclohexanon-(2) $C_{22}H_{22}O_3$ =

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C \cdot CO \cdot C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$
. *B.* Aus Cyclohexanon und Anisaldehyd in Alkohol mittels Natronlauge (Wallach, *C.* **1908** I, 639). — F: 159°.

2. ***1-Methyl-2.4-bis-[4-oxy-benzal]-cyclopentanon-(3)*** $C_{20}H_{18}O_3$ =

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C—CO—C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$
$H_2C———CH \cdot CH_3$

1-Methyl-2.4-dianisal-cyclopentanon-(3) $C_{22}H_{22}O_3$ =

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C—CO—C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$
$H_2C———CH \cdot CH_3$
. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) und Anisaldehyd in Alkohol durch Natronlauge (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 193,5°.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{21}H_{20}O_3$.

1. ***1.3-Bis-[4-oxy-benzal]-cycloheptanon-(2)*** $C_{21}H_{20}O_3$ =

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C——CO——C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$

1.3-Dianisal-cycloheptanon-(2) $C_{23}H_{24}O_3$ =

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C——CO——C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$
$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$
. *B.* Aus Suberon und Anisaldehyd in Alkohol durch Natronlauge (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 128—129°.

2. ***1-Methyl-2.4-bis-[4-oxy-benzal]-cyclohexanon-(3)*** $C_{21}H_{20}O_3$ =

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C—CO—C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$
$H_2C—CH_2—CH \cdot CH_3$

1-Methyl-2.4-dianisal-cyclohexanon-(3) $C_{23}H_{24}O_3$ =

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C—CO—C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$
$H_2C—CH_2—CH \cdot CH_3$

a) 1-Methyl-2.4-dianisal-cyclohexanon-(3) aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3). *B.* Aus dem rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Anisaldehyd in Gegenwart von Natriummethylat (Haller, *C. r.* **136**, 1225). — Dunkelgelbe Prismen. F: 110° (H.), 111° (W., *C.* **1908** I, 639). Unlöslich in Äther und Petroläther (H.).

b) 1-Methyl-2.4-dianisal-cyclohexanon-(3) aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3). *B.* Aus inaktivem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und Anisaldehyd in Alkohol durch Natronlauge (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 114°.

3. *1-Methyl-3.5-bis-[4-oxy-benzal]-cyclohexanon-(4)* $C_{21}H_{20}O_3$ =
$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C$——$CO$——$C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$
$H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$

1-Methyl-3.5-dianisal-cyclohexanon-(4) $C_{23}H_{24}O_3$ =
$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C$——$CO$——$C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$
$H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) und Anisaldehyd in Alkohol durch Natronlauge (W., *C.* **1908** I, 639). — F: 141—142°.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$.

1. 3.4-oder 5.6-oder 7.8-Dioxy-1.9-benzanthron-(10), Dioxy-peri-benzanthron[1] $C_{17}H_{10}O_3$ =

[Strukturformeln: 3 Isomere mit OH-Gruppen — oder — oder]

B. Aus Alizarin und Glycerin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure bei 150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 187495; *C.* **1907** II, 1367). — Ledergelbe Krystalle (aus Alkohol). In konz. Schwefelsäure mit grünbrauner Fluorescenz gelbrot löslich; in verd. Natronlauge gelbbraun mit starker grüner Fluorescenz löslich; färbt die gebeizte Faser an.

2. 3-Oxo-2-[2-oxy-1-oxo-hydrindyl-(2)]-inden (Bezifferung des Indens s. Bd. V, S. 515), 2-Oxy-2-indonyl-hydrindon-(1) $C_{18}H_{12}O_3$ =

$C_6H_4<^{CH_2}_{CO}>C(OH) \cdot C<^{CH}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von Hydrindon-(1) mit einem großen Überschuß einer Lösung von Brom in Natronlauge auf dem Wasserbade (Revis, Kipping, *Soc.* **71**, 247). — Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt nicht bei 250°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Essigsäure.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_3$.

1. *p-Chinon-mono-[bis-(4-oxy-phenyl)-methid], 4'.4''-Dioxy-fuchson, Aurin, Pararosolsäure* $C_{19}H_{14}O_3 = O:C_6H_4:C(C_6H_4 \cdot OH)_2$.

Historisches, Nomenklatur, Zusammensetzung. 1834 stellte Runge (*Ann. d. Physik* **31**, 70) aus Carbolsäure einen roten, „Rosolsäure" genannten Farbstoff dar, für den Kolbe, Schmitt (*A.* **119**, 169) 1861 erstmalig eine brauchbare Darstellungsmethode aus Phenol und Oxalsäure angaben. Seitdem erschien der Farbstoff unter verschiedenen Namen (Aurin, gelbes Corallin, Rosolsäure) im Handel. 1866 stellten Wanklyn, Caro (*Proc. Royal Soc. London* **15**, 210; *J. pr.* [1] **100**, 49) aus Rosanilin einen Farbstoff $C_{20}H_{16}O_3$ dar, den sie für identisch mit dem Farbstoff aus Phenol und Oxalsäure hielten und Rosolsäure nannten. Die schon von Graebe, Caro (*A.* **179**, 185) vermutete Unzulässigkeit dieser Annahme wurde erst 1878 durch die Abhandlungen von E. Fischer, O. Fischer (*B.* **11**, 201, 473; *A.* **194**, 300) und von Dale, Schorlemmer (*B.* **11**, 708; *A.* **196**, 78) erwiesen: sie stellten die noch heute geltende Formel $C_{19}H_{14}O_3$ für das Aurin auf und beschränkten diesen Namen auf die Verbindung aus reinem Phenol; gleichzeitig wurde die Bezeichnung Rosolsäure für die Verbindung $C_{20}H_{16}O_3$ aus Rosanilin reserviert. Aurin ist nach dieser Definition auch die gleichfalls 1878 von Zulkowsky (*B.* **11**, 391; *A.* **194**, 131, 144) aus technischem Corallin isolierte „granatrote Rosolsäure" $C_{19}H_{14}O_3$, während die später vorübergehend als „Methylaurin" bezeichnete „Rosolsäure mit Metallglanz" $C_{20}H_{16}O_3$ nach weiteren Untersuchungen von Zulkowsky (*M.* **16**, 384, 389) schließlich als „Rosol" $C_{24}H_{20}O_4$ (s. S. 364)

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Abhandlungen von A. G. Perkin, *Soc.* **117**, 701 und von A. G. Perkin, Spencer, *Soc.* **121**, 475.

in die Literatur einging. — Produkte, von denen es mangels unterscheidender Merkmale ungewiß ist, ob sie als Aurin oder als Rosolsäure zu bezeichnen sind — wahrscheinlich lagen Gemische vor — wurden von CARO (*Z.* **1866**, 563) durch gemeinsame Oxydation von Phenol mit Kresol unter verschiedenen Bedingungen, von ZULKOWSKY (*B.* **10**, 1201; vgl. *A.* **194**, 122; *M.* **16**, 382) durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Kresol mit Arsensäure und konz. Schwefelsäure auf 120° erhalten.

Zur Geschichte der Rosolsäurefarbstoffe vgl. auch K. HEUMANN, Die Anilinfarben und ihre Fabrikation, Bd. I [Braunschweig 1888], S. 406.

Zur Konstitution des Aurins vgl.: BAEYER, *B.* **38**, 576; *A.* **354**, 161; GOMBERG, *B.* **40**, 1879; GEORGIEVICS, Handbuch der Farbenchemie, 5. Aufl. [Leipzig u. Wien 1922], S. 169 bis 172.

Bildung, Darstellung, Eigenschaften. B. Entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Phenol und Oxalsäure mit Schwefelsäure (KOLBE, SCHMITT, *A.* **119**, 169; DALE, SCHORLEMMER, *A.* **196**, 79; ZULKOWSKY, *A.* **194**, 117; **202**, 184; *M.* **16**, 360) und bildet daher einen Bestandteil des technischen „Corallins" (s. darüber S. 361 u. S. 364). Zur Theorie dieser Reaktion vgl. BAEYER, *B.* **4**, 660; E. FISCHER, O. FISCHER, *B.* **11**, 201; *A.* **194**, 301; DE CLERMONT, FROMMEL, *Bl.* [2] **31**, 340; D., SCHO., *A.* **196**, 79; GUKASSIANZ, *B.* **11**, 1179; Z., *B.* **11**, 1431; *A.* **202**, 183; NENCKI, SCHMID, *J. pr.* [2] **23**, 549; NE., *J. pr.* [2] **25**, 273, 280; STAUB, SMITH, *B.* **17**, 1741; Z., *M.* **16**, 360. Aurin entsteht ferner bei der Einw. von Chloroform auf eine stark alkal. Phenollösung, neben o- und p-Oxy-benzaldehyd (REIMER, TIEMANN, *B.* **9**, 826, 1268; vgl. auch GUARESCHI, *G.* **3**, 402; *B.* **5**, 1055). Durch 4-stündiges Erhitzen von Phenol und CCl_4 bei Gegenwart von $AlCl_3$, $ZnCl_2$ usw. auf 140—160° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser in guter Ausbeute (HEUMANN, D. R. P. 68976; *Frdl.* **3**, 103). Durch 1—2-tägiges Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Phenol mit 1 Mol.-Gew. Chlorpikrin in Gegenwart von $AlCl_3$ und Auskochen des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure (ELBS, *B.* **16**, 1275). Beim Erhitzen von Phenol mit Ameisensäure und $ZnCl_2$ auf 120° (NENCKI, SCHMID, *J. pr.* [2] **23**, 549; NE., *J. pr.* [2] **25**, 273; vgl. indessen Z., *M.* **16**, 360). Beim Erhitzen von 108 g p-Kresol und 188 g Phenol in 400 g 32%iger Natronlauge mit einer Lösung von 300 g $Na_2Cr_2O_7$ in 250 g 32%iger Natronlauge unter Druck auf 180° (RUDOLPH, *Z. Ang.* **19**, 384). Beim Eintragen eines Gemisches aus 1 Mol.-Gew. 4.4'-Dioxy-diphenylmethan und 1 Mol.-Gew. Phenol in eine gekühlte Lösung von $NaNO_2$ in konz. Schwefelsäure (CARO, *B.* **25**, 948). Durch Behandeln von 4.4'-Dioxy-benzophenon mit PCl_3 und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Phenol und etwas Schwefelsäure auf 140° (CARO, GRAEBE, *B.* **11**, 1350). Beim Kochen von diazotiertem Pararosanilin mit Wasser (E. FI., O. FI., *A.* **194**, 268, 300). — *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch von 1 kg reinem Phenol und 0,6 kg konz. Schwefelsäure einige Stunden auf dem Wasserbade, trägt dann 200 g entwässerte Oxalsäure ein und erhitzt den Kolben am Kühler auf 120—125°. Man wiederholt im Laufe von 5—6 Tagen den Zusatz von je 200 g Oxalsäure noch zweimal, sobald jedesmal die Gasentwicklung beendet ist. Man gießt die Schmelze in heißes Wasser und kocht das Ungelöste wiederholt mit Wasser aus, filtriert aber immer erst nach dem Erkalten ab. Der Rückstand (1 Tl.) wird dann in eine heiße Lösung von 0,25 Tln. NaOH in 20 Tln. Wasser eingetragen und die klar abgegossene Lösung durch CO_2 gefällt. Den abgesogenen Niederschlag verteilt man in essigsäurehaltigem Wasser und wäscht ihn schließlich mit Wasser; 1 Tl. wird in 20 Tln. kochenden Alkohols gelöst und zur Lösung $^1/_4$ des Volumens heißen Wassers gegossen; es krystallisiert jetzt Aurin aus. Ausbeute ca. 260 g (Z., *M.* **16**, 364). Über die Nebenprodukte der Aurin-Darstellung s. S. 363. Zur Abscheidung von Aurin aus dem Handelsprodukt leitet man nach D., SCHO. (*A.* **196**, 77) Ammoniak in die alkoh. Lösung und zersetzt den entstandenen Niederschlag mit Salzsäure oder Essigsäure; oder man wäscht das käufliche Aurin ausgiebig mit kaltem Alkohol und krystallisiert das Ungelöste wiederholt aus Alkohol um.

Granatrote Krystalle mit blauem Flächenschimmer (Z., *M.* **16**, 367). Rhombisch bipyramidal (LEWIS, *A.* **166**, 282; MAKOWSKY, *A.* **194**, 135; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 297). Schmilzt noch nicht bei 220° (D., SCHO., *A.* **166**, 281) und ist im Vakuum bei 180° nicht flüchtig (Z., *A.* **194**, 135). Löslich in Alkohol mit gelbroter Farbe (Z., *A.* **194**, 134). Absorptionsspektrum: HARTLEY, *Soc.* **51**, 167; KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 284. Löst sich in Alkalien mit carminroter Farbe (Z., *A.* **194**, 134). Aurin wird wegen seiner Empfindlichkeit gegen Alkalien in der Acidimetrie als Indicator verwandt, aber in dieser Eigenschaft nur Rosolsäure genannt (GEORGIEVICS, Handbuch der Farbenchemie, 5. Aufl. [Leipzig u. Wien 1922], S. 194); vgl. darüber SCHULZE, MÄRCKER, *Fr.* **9**, 334; THOMSON, *Fr.* **24**, 222, 238; FRIEDENTHAL, *Z. El. Ch.* **10**, 116; SALESSKY, *Z. El. Ch.* **10**, 206; SALM, *Z. El. Ch.* **12**, 101; *Ph. Ch.* **57**, 496. Aurin verbindet sich mit Ammoniak, Säuren und mit Alkalidisulfiten (D., SCHO., *A.* **166**, 284; **196**, 80). Über Salze des Aurins vgl. auch ACKERMANN, *B.* **17**, 1625. — Absorbiert in alkal. Lösung rasch Sauerstoff (Z., *M.* **1**, 783). Wird von Zinkstaub und Alkali oder Essigsäure in Leukoaurin (Bd. VI, S. 1143) übergeführt (D., SCHO., *A.* **166**, 287). Aurin liefert mit überschüssigem Brom in Eisessig Tetrabromaurin (D., SCHO., *A.* **196**, 81; vgl. dagegen Z., *M.*

3, 405)[1]. Gibt mit Jod in alkal. Lösung Trijodaurin (CLASSEN, D. R. P. 85928; *Frdl.* **4**, 1098). Die Nitrierung von Aurin mit kaltgehaltener Salpetersäure (D: 1,51) führt zum Tetranitroaurin (ACKERMANN, *B.* **17**, 1625). Aurin liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 120° Pararosanilin und mit alkoh. Ammoniak bei 150° Paraleukanilin (D., SCHO., *B.* **10**, 1016, 1123; E. FI., O. FI., *B.* **11**, 473). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250° in Phenol und 4.4'-Dioxy-benzophenon (CARO, GRAEBE, *B.* **11**, 1348). Beim Kochen von Aurin mit Essigsäureanhydrid (D., SCHO., *A.* **196**, 83; vgl. CARO, GRAEBE, *B.* **11**, 1122) oder Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (HERZIG, v. SMOLUCHOWSKI, *M.* **15**, 77) entsteht das hochschmelzende Oxy-triacetoxy-tritan (Bd. VI, S. 1180), daneben in geringer Menge das niedrigschmelzende Isomere (Bd. VI, S. 1180) (H., *M.* **17**, 193). Aurin verhält sich gegen KCN analog der Rosolsäure (CARO, GRAEBE, *B.* **11**, 1117). Beim Erhitzen von Aurin mit Anilin wird N.N'.N''-Triphenyl-pararosanilin gebildet (D., SCHO., *A.* **166**, 294; **196**, 91; vgl. E. FI., O. FI., *A.* **194**, 302; ERHART, *Ar.* **211**, 503; *J.* **1877**, 1233). Beim Erhitzen von Aurin („Rosolsäure") mit aromatischen Hydrazinen entstehen rote Farbstoffe („Rhodazine") (VILLE, D. R. P. 98436; *C.* **1898** II, 948; s. a. V., D. R. P. 100555; *C.* **1899** I, 716). Aurin gibt mit Diazomethan in Äther Aurindimethyläther (HERZIG, *M.* **29**, 653).

Salze des Aurins. $C_{19}H_{14}O_3 + 2NH_3$. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in eine konz. alkoh. Aurinlösung (D., SCHO., *A.* **196**, 80). Dunkelrote Nadeln mit stahlblauem Glanz. Verliert an der Luft rasch das Ammoniak. — $C_{19}H_{14}O_3 + HCl$. *B.* Aus seinen Verbindungen mit Alkohol und mit Essigsäure (s. u.) durch Erhitzen auf 100° bezw. 110° (D., SCHO., *A.* **196**, 87). Mattrot. Wird durch Wasser langsam gespalten. — $2C_{19}H_{14}O_3 + 2HCl + 3C_2H_6O$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine heiß gesättigte alkoh. Aurinlösung (D., SCHO., *A.* **196**, 87). Rote Krystalle. — $C_{19}H_{14}O_3 + HCl + C_2H_4O_2$. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine heiße essigsaure Aurinlösung (D., SCHO., *A.* **196**, 86). Hellrote Nadeln. — $2C_{19}H_{14}O_3 + H_2SO_3 + 4H_2O$. *B.* Durch Einleiten von SO_2 in eine heiße, gesättigte alkoh. Lösung von Aurin (D., SCHO., *A.* **166**, 284; **196**, 90; Z., *A.* **202**, 200). Mennigrote Würfel und Kubooktaeder mit grünem Metallglanz. Verliert bei 100° alles Wasser und SO_2 (D., SCHO.; Z.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol; löst sich in kochendem Alkohol unter Verlust von SO_2 (Z.). — $C_{19}H_{14}O_3 + NH_4HSO_3$. *B.* Durch Versetzen einer heißgesättigten alkoh. Aurinlösung mit NH_4HSO_3 bis zur Entfärbung (D., SCHO., *A.* **166**, 285; **196**, 90). Gleicht der Kaliumverbindung. — $C_{19}H_{14}O_3 + NaHSO_3$ (D., SCHO., *A.* **166**, 286; **196**, 90). — $C_{19}H_{14}O_3 + KHSO_3$ (D., SCHO., *A.* **196**, 90). Farblose, mikroskopische Tafeln. In Wasser leichter löslich als in Alkohol; wird durch Säuren und Alkalien leicht zersetzt (D., SCHO., *A.* **166**, 285). — $2C_{19}H_{14}O_3 + H_2SO_4$. *B.* Aus Aurin und H_2SO_4 in heißem 60%igem Alkohol (Z., *M.* **3**, 483; vgl. D., SCHO., *A.* **196**, 89; Z., *A.* **194**, 136; **202**, 192). Blauviolette Nadeln. Löslich in Alkohol mit tiefbraungelber Farbe, sehr leicht löslich in kochendem 50%igem Alkohol (Z., *A.* **194**, 136). Gibt an heißes Wasser alle Säure ab (Z., *M.* **1**, 779; **3**, 81). Liefert beim Kochen mit Eisessig mennigrote Prismen eines Doppelsalzes, das beim Stehen über Kalk Essigsäure verliert und ein rosenrotes Salz hinterläßt (Z., *A.* **202**, 195; *M.* **3**, 484). — $C_{19}H_{14}O_3 + H_2SO_4$. *B.* Aus den Komponenten in Essigsäure (D., SCHO., *A.* **196**, 89).

Nebenprodukte der Darstellung von Aurin aus Oxalsäure und reinem Phenol[2]. Nach der Fällung des Rohaurins aus der alkal. Lösung durch CO_2 verbleibt eine weinrote Flüssigkeit. Aus dieser wurden die folgenden Nebenprodukte isoliert: α-Aurinoxyd $C_{19}H_{14}O_4$, β-Aurinoxyd $C_{19}H_{14}O_4$, Verbindung $C_{20}H_{16}O_4$ und Verbindung $C_{22}H_{16}O_5$ (ZULKOWSKY, *M.* **16**, 368).

α-Aurinoxyd $C_{19}H_{14}O_4$. Farblose Blättchen mit $2H_2O$ (aus 50%igem Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei. Wird weder von Oxydations- noch von Reduktionsmitteln verändert (Z., *M.* **16**, 371).

Diacetat des α-Aurinoxyds $C_{23}H_{18}O_6 = C_{19}H_{12}O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Prismen (aus Alkohol) (Z., *M.* **16**, 374).

β-Aurinoxyd $C_{19}H_{14}O_4$. Schwach rosa gefärbtes Pulver, bestehend aus kugeligen Gebilden von strahlig-krystallinischem Gefüge. Liefert bei der Oxydation ein Produkt, das in seinem Verhalten dem Phenolphthalein ähnelt (Z., *M.* **16**, 372; vgl. Z., *A.* **194**, 140).

Diacetat des β-Aurinoxyds $C_{23}H_{18}O_6 = C_{19}H_{12}O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Krystalle (Z., *M.* **16**, 374).

Verbindung $C_{20}H_{16}O_4$. Wurde auch im käuflichen (aus o-kresolhaltigem Phenol hergestellten) Corallin aufgefunden (Z., *M.* **16**, 394). — Rotes Krystallpulver mit grünem Metallglanz. Enthält lufttrocken 1 Mol. Wasser, das beim Erwärmen entweicht; löslich in Alkohol mit braungelber Farbe; die Lösung in Alkalien ist carminrot; durch CO_2 und Essigsäure

---

[1] Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SPIERS, *Soc.* **125**, 450.

[2] Vgl. auch die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Abhandlung von GOMBERG, SNOW, *Am. Soc.* **47**, 198.

wird die Verbindung daraus gefällt (Z., *M.* **16**, 379). — Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure eine krystallisierende Verbindung $C_{20}H_{18}O_4$ (Z.).

Verbindung $C_{22}H_{16}O_5$. Bräunlichgelber flockiger Niederschlag, der beim Zusammenballen grünen Metallglanz annimmt. Enthält lufttrocken 1 H_2O, das beim Erwärmen entweicht; löslich in Alkohol mit braungelber Farbe; die Lösung in Alkalien ist carminrot; wird aus der alkal. Lösung durch Salzsäure, aber nicht durch CO_2 oder Essigsäure gefällt (Z., *M.* **16**, 380). — Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure eine Verbindung $C_{22}H_{18}O_5$ (Z.).

Nebenprodukte der Darstellung von technischem Aurin (Corallin) aus Oxalsäure und o-kresolhaltigem Phenol. Unter dem Namen Corallin, Aurin, Rosolsäure finden sich im Handel Produkte, die entweder Präparate aus rohem Corallin oder dieses selbst sind; das rohe Produkt bildet rötlichgelbe Stücke von muscheligem Bruch und cantharidenartigem Glanz (R. MÖHLAU und H. TH. BUCHERER, Farbenchemisches Praktikum, 2. Aufl. [Berlin u. Leipzig 1920], S. 190). Aus einem käuflichen „Aurin spirituslöslich" wurden außer Aurin die folgenden Verbindungen isoliert: Rosol $C_{24}H_{20}O_4$, Verbindung $C_{22}H_{18}O_4$, Verbindung $C_{20}H_{16}O_5$ und eine Verbindung $C_{20}H_{16}O_4$, die mit der aus reinem Phenol und Oxalsäure entstehenden Verbindung $C_{20}H_{16}O_4$ identisch (S. 363) ist (ZULKOWSKY, *M.* **16**, 381).

Rosol $C_{24}H_{20}O_4$. Braunrote feine Prismen mit grünem Metallglanz. Enthält lufttrocken 1 Mol. Wasser, das bei 100° entweicht; löslich in Alkohol mit hellorange, in Alkalien mit carminroter Farbe; wird aus der Lösung in Alkalien durch CO_2 gefällt (Z., *M.* **16**, 384). Liefert mit HCl und mit H_2SO_4 Additionsverbindungen (Z., *A.* **202**, 203; *M.* **3**, 484). Liefert mit Zinkstaub und Essigsäure eine krystallisierte Verbindung $C_{24}H_{22}O_4$ (Z., *M.* **16**, 387). Beim Erhitzen von Rosol mit Wasser auf 240° entsteht 4.4'-Dioxy-benzophenon (Z., *M.* **16**, 387). Beim Kochen von Rosol mit Acetanhydrid erhält man eine Verbindung $C_{24}H_{22}O_7$ (Z., *M.* **16**, 388).

Verbindung $C_{22}H_{18}O_4$. Scheidet sich aus verd. Alkohol in grünen, würfelförmigen Krystallen aus. Enthält lufttrocken 1 H_2O, das bei 100° entweicht; in Alkohol mit braungelber Farbe löslich (Z., *M.* **16**, 391).

Verbindung $C_{20}H_{16}O_5$. Stahlblaue Nadeln (aus verd. Alkohol). Enthält $2^1/_2$ Mol. Wasser, wird bei 100° wasserfrei (Z., *M.* **16**, 393).

Aurindimethyläther $C_{21}H_{18}O_3 = O:C_6H_4:C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Aurin und äther. Diazomethan (HERZIG, *M.* **29**, 653). — Orangefarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 183—186°. Leicht löslich in Benzol, fast unlöslich in Äther. Löslich in Alkali. — Gibt beim Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure eine Verbindung $C_{21}H_{20}O_4$. Läßt man Aurindimethyläther mit Acetanhydrid und etwas H_2SO_4 stehen, so bildet sich ein Produkt, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol eine Verbindung $C_{25}H_{26}O_5$ (s. u.) liefert.

Verbindung $C_{21}H_{20}O_4$. *B.* Aus Aurindimethyläther und heißer verd. Salzsäure (1 : 1) (H., *M.* **29**, 655). — Rote Krystalle. Schmilzt bei 57—65°. — Geht bei 110° in Aurindimethyläther über.

Verbindung $C_{24}H_{24}O_5 = C_{19}H_{12}(O\cdot CH_3)_3(O\cdot CO\cdot CH_3)$ (?). *B.* Aus dem Acetylierungsprodukt des Aurindimethyläthers durch Behandlung mit Methylalkohol (H., *M.* **29**, 657). — Weiße Krystalle. F: 105—108°. Die alkoh. Lösung ist gelblich.

Verbindung $C_{25}H_{26}O_5 = C_{19}H_{12}(O\cdot CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)(O\cdot CO\cdot CH_3)$(?). *B.* Durch 2—3-tägiges Stehen von Aurindimethyläther mit Acetanhydrid und H_2SO_4 und Umkrystallisieren des Produktes aus Alkohol (H., *M.* **29**, 656). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 136—138°. Die alkoh. Lösung ist etwas gelb. Durch Säuren und Alkalien leicht zu Aurindimethyläther verseifbar.

Tetrabromaurin $C_{19}H_{10}O_3Br_4 = O:C_{19}H_8Br_4(OH)_2$[1]. *B.* Zu einem Gemisch von Eisessig und überschüssigem Brom gießt man eine heiß gesättigte Lösung von Aurin in Eisessig (DALE, SCHORLEMMER, *A.* **196**, 81; vgl. indessen ZULKOWSKY, *M.* **3**, 465). — Bräunlichgrüne, bronzeglänzende Kryställchen. Löslich in Alkalien mit violetter Farbe (D., SCH.). — Färbt Seide und Wolle dunkelviolett (D., SCH.). — $Ag_2C_{19}H_8O_3Br_4$. Dunkelvioletter Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol (ACKERMANN, *B.* **17**, 1626).

Tetrabromaurindiäthyläther $C_{23}H_{18}O_3Br_4 = O:C_{19}H_8Br_4(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Tetrabromaurins und Äthyljodid (A., *B.* **17**, 1627). — Rötliche mikroskopische Krystalle. F: 110—115°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Soda.

Trijodaurin $C_{19}H_{11}O_3I_3 = O:C_{19}H_9I_3(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Jod auf Aurin in alkal. Lösung (CLASSEN, D. R. P. 85929; *Frdl.* **4**, 1098). — Rotes Pulver. Leicht löslich, außer in Ligroin und Wasser.

[1]) Siehe die Anm. 1 auf S. 363.

Tetranitroaurin $C_{19}H_{10}O_{11}N_4 = O:C_{19}H_8(NO_2)_4(OH)_2$. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Aurin in 4 Tle. kaltgehaltene Salpetersäure (D: 1,51) (ACKERMANN, *B.* **17**, 1625). — Bräunlichgelbe mikroskopische Nadeln. Schmilzt, vorsichtig erhitzt, gegen 140°. Fast unlöslich in Wasser, Äther, $CHCl_3$ und Benzol, leicht löslich in Alkohol. In Alkali und Soda mit dunkelroter Farbe löslich. — $Ag_2C_{19}H_8O_{11}N_4$. Schwarzbrauner Niederschlag. — $BaC_{19}H_8O_{11}N_4$ (bei 150°). Schwarzes, grünlich glänzendes Pulver.

Tetranitroaurindiäthyläther $C_{23}H_{18}O_{11}N_4 = O:C_{19}H_8(NO_2)_4(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem Silbersalz des Tetranitroaurins und C_2H_5I (A., *B.* **17**, 1626). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 105°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Soda.

2. ***[2-Oxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[1-oxy-naphthyl-(2)]-α-propylen*** $C_{19}H_{14}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[2-Äthoxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{21}H_{18}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Aceto-naphthol-(1) und Salicylaldehyd-äthyläther (ALPERIN, v. KOSTANECKI, *B.* **32**, 1038). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 154—155°. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle dunkelrot.

[2-Äthoxy-styryl]-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{23}H_{20}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Hellorange Blättchen (aus Alkohol). F: 125—126° (A., v. K., *B.* **32**, 1038).

3. ***[3-Oxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, γ-Oxo-α-[3-oxy-phenyl]-γ-[1-oxy-naphthyl-(2)]-α-propylen*** $C_{19}H_{14}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[3-Methoxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{20}H_{16}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzaldehyd und 2-Aceto-naphthol-(1) (v. KOSTANECKI, *B.* **41**, 785). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Salzsäure erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel.

O — $CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
CO — CH_2

4. ***[4-Oxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[1-oxy-naphthyl-(2)]-α-propylen*** $C_{19}H_{14}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

[4-Methoxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{20}H_{16}O_3 = HO\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Aceto-naphthol-(1) und Anisaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von NaOH (KELLER, v. KOSTANECKI, *B.* **32**, 1035). — Orange Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 158°; löst sich in konz. Schwefelsäure gelblichrot (KE., v. KO., *B.* **32**, 1035). — Liefert beim Erhitzen seiner alkoh. Lösung mit Salzsäure die Verbindung nebenstehender Formel (v. KO., *B.* **41**, 783).

O — $CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$
CO — CH_2

[4-Methoxy-styryl]-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{22}H_{18}O_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_{10}H_6\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 96° (KE., v. KO., *B.* **32**, 1035).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{16}O_3$.

1. ***Isorosolsäure*** $C_{20}H_{16}O_3 = O:C_6H_4:C<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH\\ C_6H_4\cdot OH\end{smallmatrix}$ (?) s. Bd. VI, S. 1146.

2. ***p-Chinon-mono-[(4-oxy-phenyl)-(4-oxy-3-methyl-phenyl)-methid]*** oder ***2-Methyl-benzochinon-(1.4)-[bis-(4-oxy-phenyl)-methid]-(4), 4'.4''-Dioxy-3' oder 3-methyl-fuchson, Rosolsäure*** $C_{20}H_{16}O_3 = O:C_6H_4:C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\cdot OH\\ C_6H_3(CH_3)\cdot OH\end{smallmatrix}$ oder $O:C_6H_3(CH_3):C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\cdot OH\\ C_6H_4\cdot OH\end{smallmatrix}$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. die Ausführungen bei Aurin, S. 361. — *B.* Beim Behandeln eines Rosanilinsalzes mit salpetriger Säure und Kochen der diazotierten Verbindung mit Salzsäure (CARO, WANKLYN, *Proc. Royal Soc. London* **15**, 210; *J. pr.* [1] **100**, 49; GRAEBE, C., *A.* **179**, 192; vgl. dazu ZULKOWSKY, *M.* **16**, 395). Über Reaktionen, bei denen Rosolsäure entstanden sein könnte, vgl. auch bei Aurin, S. 362. — *Darst.* Man verdünnt die filtrierte Lösung von 500 g Rosanilin in 1500 ccm konz. Salzsäure und 1500 ccm Wasser mit 150 Liter kaltem Wasser, versetzt sodann langsam mit einer verd. Alkalinitritlösung, bis das Rosanilin nahezu verschwunden ist und erhitzt allmählich zum Sieden; die beim Erkalten ausgeschiedene Rosolsäure wird durch Sättigen einer alkal. Lösung mit SO_2 und Abscheiden aus dem farblosen Filtrat durch Säure, schließlich durch Umkrystallisieren aus verd. Alkohol gereinigt (G., C.). — Rubinrote Krystalle

oder metallgrün glänzende Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt nicht bei 270° (G., C.). Unlöslich in Benzol und CS_2, kaum löslich in Wasser, ziemlich in Äther und Eisessig, sehr leicht in heißem Alkohol (G., C.). Löslich in Alkalien mit roter Farbe; die Lösung erscheint in dünnen Schichten bläulichrot, in dicken Schichten gelbrot (G., C.). — Zersetzt sich oberhalb 270° unter Bildung von Phenol, Kohle und Wasser (G., C., *A*. **179**, 195). Wird von Oxydationsmitteln (CrO_3, $FeCl_3$, $KMnO_4$) leicht angegriffen und liefert eine mennigrote Verbindung $C_{20}H_{14}O_5$ (?), die sich in Alkalien mit roter Farbe löst (G., C.). Reduktionsmittel (Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge) bewirken Reduktion zu Leukorosolsäure $HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(C_6H_4\cdot OH)_2$ (Bd. VI, S. 1147) (G., C.). Schweflige Säure wirkt auch bei 200° nicht ein (G., C.). Rosolsäure löst sich in Alkalidisulfiten zu farblosen Lösungen auf und wird daraus durch Säuren gefällt (G., C.). Verhalten von Rosolsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 220—250°: G., C., *A*. **179**, 196; vgl. C., G., *B*. **11**, 1349. Bildet mit Säuren schön krystallisierte Additionsprodukte (DALE, SCHORLEMMER, *A*. **196**, 91). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—200° tritt Zersetzung unter Bildung von Leukorosolsäure-triacetat (Bd. VI, S. 1147) und anderen Produkten ein (G., C.). Beim Kochen von Rosolsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhielten HERZIG, WENGRAF (*M*. **22**, 606) ein Oxy-triacetoxy-3-methyl-triphenylmethan (Bd. VI, S. 1181) und geringe Mengen einer Verbindung vom Schmelzpunkt 144—146°. Versetzt man eine alkal. Rosolsäurelösung mit KCN und säuert an, so entsteht Hydrocyanrosolsäure $NC\cdot C(C_6H_4\cdot OH)_2\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$ (Syst. No. 1151) (G., C., *A*. **179**, 199; C., G., *B*. **11**, 1117). — Ammoniumsalz. Stahlblaue Nadeln, die sich leicht in Wasser und schwer in Alkohol lösen. Verliert an der Luft sowie beim Auswaschen allmählich Ammoniak (G., C., *A*. **179**, 195).

Tetrabromrosolsäure $C_{20}H_{12}O_3Br_4 = O:C_{20}H_{10}Br_4(OH)_2$. *B*. Durch Eingießen von Brom in eine warme, eisessigsaure Lösung von Rosolsäure (GRAEBE, CARO, *A*. **179**, 201). — Grüne Blättchen (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther (G., C.). Löslich in Alkalien mit violetter Farbe und in Alkalidisulfiten zu farblosen Lösungen (G., C.). — Wird durch Zinkstaub und Natronlauge in Tetrabromleukorosolsäure (Bd. VI, S. 1147) übergeführt (G., C.). Mit HCN entsteht Hydrocyantetrabromrosolsäure (G., C.). — $Ag_2C_{20}H_{10}O_3Br_4$. Dunkelvioletter Niederschlag (ACKERMANN, *B*. **17**, 1627).

Tetrabromrosolsäurediäthyläther $C_{24}H_{20}O_3Br_4 = O:C_{20}H_{10}Br_4(O\cdot C_2H_5)_2$. *B*. Aus dem Silbersalz der Tetrabromrosolsäure und C_2H_5I (ACKERMANN, *B*. **17**, 1627). — F: 110° bis 115°. Unlöslich in Wasser und Soda.

Trijodrosolsäure $C_{20}H_{13}O_3I_3 = O:C_{20}H_{11}I_3(OH)_2$. *B*. Durch Einw. von Jod auf alkal. Rosolsäurelösungen (CLASSEN, D. R. P. 85929; *Frdl*. **4**, 1098). — Rote Flocken (aus Chloroform + Ligroin). Leicht löslich in Alkalien, durch Säuren fällbar.

5. α-Oxo-α.β-diphenyl-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, ms-[3.4-Dioxy-benzyl]-desoxybenzoin $C_{21}H_{18}O_3 = (HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$.

γ-Chlor-α-oxo-α.β-diphenyl-γ-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, ms-[α-Chlor-3.4-dimethoxy-benzyl]-desoxybenzoin $C_{23}H_{21}O_3Cl = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CHCl\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B*. Aus 3.4-Dimethoxy-benzaldehyd und Desoxybenzoin in äther. Lösung bei Gegenwart von HCl (KLAGES, TETZNER, *B*. **35**, 3972). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 164°.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{20}O_3$.

1. ***δ-Oxy-β-oxo-α.γ-diphenyl-δ-[4-oxy-phenyl]-butan*** $C_{22}H_{20}O_3 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

δ-Methoxy-β-oxo-α.γ-diphenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-butan $C_{24}H_{24}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B*. Aus δ-Chlor-β-oxo-α.γ-diphenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-butan durch siedenden Methylalkohol (HERTZKA, *M*. **26**, 234). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 118—120°. Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform und CS_2, in heißem Eisessig, Alkohol und Ligroin.

δ-Äthoxy-β-oxo-α.γ-diphenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-butan $C_{25}H_{26}O_3 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B*. Aus δ-Chlor-β-oxo-α.γ-diphenyl-δ-[4-methoxy-phenyl]-butan beim Kochen mit Alkohol (H., *M*. **26**, 234). — Plättchen (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in kaltem Äther, Chloroform und CS_2, in heißem Alkohol, Eisessig und Ligroin.

2. ***Kresolaurin*** $C_{22}H_{20}O_3 = O:C_6H_3(CH_3):C[C_6H_3(CH_3)\cdot OH]_2$. *B*. Durch 1-stündiges Erhitzen eines Gemenges von 20 Tln. einer bei 200° siedenden Fraktion aus käuflichem

Kresol, 10 Tln. Ameisensäure und 25 Tln. $ZnCl_2$ auf 105—110° (NENCKI, *J. pr.* [2] **25**, 275). — Rotes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, leicht und mit gelber Farbe löslich in Eisessig, weniger in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Alkalien mit fuchsinroter Farbe.

n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_3$.

1. ***Anhydro-bis-[a.γ-diketo-hydrinden], Bindon*** $C_{18}H_{10}O_3$ = $C_6H_4<_{CO}^{CO}>C:C<_{CH}^{C_6H_4}\gg C\cdot OH$ ist nach der desmotropen Formel $C_6H_4<_{CO}^{CO}>C:C<_{CH_2}^{C_6H_4}>CO$ in Bd. VII, S. 876 eingeordnet.

Bindonmethyläther $C_{19}H_{12}O_3 = C_{18}H_9O_2(O\cdot CH_3)$. *B.* Aus Bindon, Methylalkohol und Chlorwasserstoff (HOYER, *B.* **34**, 3271). — Rote Nadeln. F: 196°. Schwer löslich in kaltem Methylalkohol. — Wird beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge verseift.

Bindonäthyläther $C_{20}H_{14}O_3 = C_{18}H_9O_2(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Kochen von Bindon mit Alkohol und P_2O_5 (H., *B.* **34**, 3272). — Rotbraune Nadeln. F: 159°.

Bindonpropyläther $C_{21}H_{16}O_3 = C_{18}H_9O_2(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)$. *B.* Analog dem Äthyläther (s. o.) (H., *B.* **34**, 3272). — Dunkelrote Nadeln. F: 135°.

2. ***9-Oxy-naphthacenchinon*** (Bezifferung des Naphthacenchinons s. Bd. VII, S. 826) $C_{18}H_{10}O_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 50 g Phthalsäure, 44 g α-Naphthol und 50 g krystallinischer Borsäure mit 500 ccm 97%iger Schwefelsäure auf 160—165° (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 549; vgl. D., W., D. R. P. 134985; *C.* **1902** II, 1085). Durch Erhitzen von 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure + Borsäure auf 170° (D., W., D. R. P. 134985; *C.* **1902** II, 1085). — Rotgelbe Nadeln (aus Benzol), Blätter (aus Pyridin). F: 303°; sublimiert teilweise unzersetzt; ziemlich leicht löslich in heißem Nitrobenzol, Toluol, Pyridin, schwerer in Benzol, Alkohol, Eisessig; Lösung in verd. Alkalien rot, in konz. Schwefelsäure blaurot (nach Zusatz von etwas Borsäure gelblicher, mit zinnoberroter Fluorescenz), in 80% SO_3 enthaltender Säure grünblau (D., W., *B.* **36**, 551; D. R. P. 134985; *C.* **1902** II, 1085). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 426. — Oxynaphthacenchinon gibt mit Ätzalkalien mit oder ohne Zusatz von Oxydationsmitteln bei 165—170° (D., W., *B.* **36**, 723; D. R. P. 138324; *C.* **1903** I, 371) oder beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Borsäure auf 220—250° (D., W., *B.* **36**, 721; D. R. P. 138325; *C.* **1903** I, 371) 9.10-Dioxy-naphthacenchinon. Auch beim Behandeln von Oxynaphthacenchinon mit konz. Schwefelsäure und $NaNO_2$ in der Kälte entsteht 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (D., W., *B.* **36**, 724.) Liefert bei der Destillation über Zinkstaub Naphthacen (Bd. V, S. 718) (D., W., *B.* **36**, 551). Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 170° entsteht Dihydronaphthacen (Bd. V, S. 697) (D., W., *B.* **36**, 552). Erhitzt man Oxynaphthacenchinon in einem Strom von trocknem Ammoniak auf 200—300° oder mit konz. wäßr. Ammoniak auf 200°, so entsteht 9-Amino-naphthacenchinon (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 416).

9-Acetoxy-naphthacenchinon $C_{20}H_{12}O_4 = C_{18}H_9(:O)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Durch Kochen von 9-Oxy-naphthacenchinon mit Acetanhydrid, Natriumacetat und etwas Zinkchlorid (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 551). — Nädelchen (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol und Benzol.

10(?)-Chlor-9-oxy-naphthacenchinon [1]) $C_{18}H_9O_3Cl$ (s. nebenstehende Formel). *B.* Aus 9-Oxy-naphthacenchinon im Chlorstrom bei 300° (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 418). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 290—293° (BE., F., TH., W.). Löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Benzol (BE., F., TH., W.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 432. Schwer löslich in wäßr. Alkali; löslich in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe; konz. Schwefelsäure löst mit intensiv roter Farbe (BE., F., TH., W.).

Acetat $C_{20}H_{11}O_4Cl = C_{18}H_8Cl(:O)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wenig $ZnCl_2$ (BE., F., TH., W., *Soc.* **91**, 418). — Krystalle (aus Nitrobenzol oder Eisessig). F: 270—273°. Schwer löslich in Eisessig.

[1]) Vgl. hierzu das nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene D. R. P. 226230 von GEIGY & Co.

1.4-Dichlor-9-oxy-naphthacenchinon $C_{18}H_8O_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 10 g 3.6-Dichlor-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure beim Erhitzen mit 10 g Borsäure und 100 g rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 160° (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 283). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Die rötlichblaue Lösung in H_2SO_4 wird durch rauchende Schwefelsäure grünlicher. — Beim Kochen mit Anilin oder p-Toluidin wird ein Cl-Atom durch einen basischen Rest ersetzt.

1.2.3.4-Tetrachlor-9-oxy-naphthacenchinon $C_{18}H_6O_3Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure (50–70% SO_3) auf 130° (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 287). — Ziegelrotes Krystallpulver (aus Eisessig). Schwer löslich in Eisessig, Alkohol, Xylol, löslich in siedendem Nitrobenzol. Die tiefrote Lösung in H_2SO_4 wird durch rauchende Schwefelsäure violett. — Beim Kochen mit Anilin in Gegenwart von Borsäure entsteht 2.3-Dichlor-1.4-dianilino-9-oxy-naphthacenchinon.

10-Brom-9-oxy-naphthacenchinon $C_{18}H_9O_3Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-[4-Brom-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure und H_2SO_4 bei 140° (ORCHARDSON, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 119). — Nicht rein erhalten. Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: über 300°.

10-Nitro-9-oxy-naphthacenchinon $C_{18}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch gelindes Erwärmen von 9-Oxy-naphthacenchinon mit Salpetersäure (D: 1,47) und Eisessig (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 2326). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 274°. Schwer löslich in Benzol, Eisessig, leicht in Nitrobenzol mit dunkelroter Farbe. Lösung in heißer konz. Schwefelsäure braun. Bildet mit KOH ein violettes schwer lösliches Salz.

8(?).10(?)-Dinitro-9-oxy-naphthacenchinon $C_{18}H_8O_7N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* 9-Oxy-naphthacenchinon wird mit der gleichen Menge Borsäure in konz. Schwefelsäure gelöst und bei 5° mit überschüssiger HNO_3 behandelt (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 419). — Rotbraune Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 275°; löslich in warmer H_2SO_4 mit braungelber Farbe; gibt mit Natronlauge ein schwer lösliches blaues Salz (B., F., T., W.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 433.

Acetat $C_{20}H_{10}O_8N_2 = (O_2N)_2C_{18}H_7(:O)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus 8(?).10(?)-Dinitro-9-oxy-naphthacenchinon (s. o.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ (BE., F., TH., W., *Soc.* **91**, 420). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 276–278°. Schwer löslich in Alkohol. Löslich in warmer H_2SO_4 mit gelbroter Farbe.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_3$.

1. ***3-Oxy-10-oxo-9-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), 2-Oxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9)*** bezw. ***3.10-Dioxy-9-[4-oxy-phenyl]-anthracen, 2-Oxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthranol-(9)*** („Phenolphthalidin") $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_4 < \frac{CH(C_6H_4\cdot OH)}{CO} > C_6H_3\cdot OH$ bezw. $C_6H_4\left\{\frac{C(C_6H_4\cdot OH)}{C(OH)}\right\}C_6H_3\cdot OH$. *B.* Durch Lösen von 4'.4''-Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (Phenolphthalin, Syst. No. 1123) in 2 Tln. konz. Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser (BAEYER, *A.* **202**, 91). — Schmierige Masse. Löslich in Äther mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Die alkal. Lösung oxydiert sich an der Luft und enthält dann 2.10-Dioxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) (S. 484), das auch durch Einw. von K_2MnO_4 auf die alkal. Lösung entsteht (B., *A.* **202**, 100). Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge oder beim Behandeln mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung entsteht ein farbloses schmieriges Reduktionsprodukt, das von $KMnO_4$ zu 2.10-Dioxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) oxydiert wird (B., *A.* **202**, 98). Trägt man in die kochende, eisessigsaure Lösung Natriumamalgam ein, so wird Phenolphthalol $(HO\cdot C_6H_4)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$ (Bd. VI, S. 1146) gebildet (B., *A.* **202**, 99). 2-Oxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) wandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf 170° in Phenolphthalin um (B., *A.* **202**, 91). Beim Schmelzen mit Kali entsteht 4.4'-Dioxy-benzophenon (B., *A.* **202**, 135). Bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure bildet sich eine Sulfonsäure (B., *A.* **202**, 92).

2.4-Dibrom-3-oxy-10-oxo-9-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.3-Dibrom-2-oxy-10-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-anthron-(9) bezw. **2.4-Dibrom-3.10-dioxy-9-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-anthracen, 1.3-Dibrom-2-oxy-10-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-anthranol-(9)** $C_{20}H_{10}O_3Br_4 = C_6H_4 < \frac{CH(C_6H_2Br_2 \cdot OH)}{CO} > C_6HBr_2 \cdot OH$ bezw. $C_6H_4 \left\{ \frac{C(C_6H_2Br_2 \cdot OH)}{C(OH)} \right\} C_6HBr_2 \cdot OH$. *B.* Durch Fällen der Lösung von 1 Tl. Tetrabromphenolphthalin $C_{20}H_{12}O_4Br_4$ (Syst. No. 1123) in 12 Tln. konz. Schwefelsäure mit Wasser (BAEYER, *A.* **202**, 93). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die am Lichte sehr schnell grün werden. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$, Eisessig, leichter in Aceton; die Lösungen haben eine stark grüne Fluorescenz. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe; das Kaliumsalz bildet grüne Krystalle. — Wird von Oxydationsmitteln, sowie beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in 1.3-Dibrom-2.10-dioxy-10-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-anthron-(9) $C_{20}H_{10}O_4Br_4$ (S. 485) übergeführt.

Diacetat $C_{24}H_{14}O_5Br_4 = C_{20}H_8OBr_4(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 1.3-Dibrom-2-oxy-10-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-anthron-(9) mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, *A.* **202**, 95). — Gelbe, haarförmig verschlungene Nadeln (aus Eisessig). F: 256°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig; leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol mit grüner Fluorescenz.

2. ***9-Oxy-10-oxo-9-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Oxy-ms-[4-oxy-phenyl]-anthron, ms-[4-Oxy-phenyl]-oxanthranol*** $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_4 < \frac{C(OH)(C_6H_4 \cdot OH)}{CO} > C_6H_4$. *B.* Bei der Oxydation von 10-[4-Oxy-phenyl]-anthranol-(9) mit K_2MnO_4 in alkal. Lösung (v. PECHMANN, *B.* **13**, 1617). — Gelbliche Krystalle. Erweicht bei 175° und schmilzt unter Bräunung bei 194°. Die Lösung in Alkalien ist gelb, die Lösung in H_2SO_4 intensiv rotviolett. — Liefert bei der Oxydation mit CrO_3 und Essigsäure Anthrachinon.

ms-[4-Acetoxy-phenyl]-oxanthranol $C_{22}H_{16}O_4 = C_6H_4 < \frac{C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)}{CO} > C_6H_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 207° (v. P., *B.* **13**, 1617).

3. ***10-Oxo-9-dioxyphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Resorcyl-anthron*** bezw. ***10-Oxy-9-dioxyphenyl-anthracen, ms-Resorcyl-anthranol*** $C_{20}H_{14}O_3 = C_6H_4 < \frac{CH[C_6H_3(OH)_2]}{CO} > C_6H_4$ bezw. $C_6H_4 \left\{ \frac{C[C_6H_3(OH)_2]}{C(OH)} \right\} C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von ms-Brom-anthranol mit Resorcin in Benzol (LIEBERMANN, MAMLOCK, *B.* **38**, 1798). — Krystallinisch. Färbt sich von 150° ab dunkel, schmilzt gegen 200° (unter Zers.). In Alkali orangegelb löslich.

3. β-Oxy-$\alpha.\delta$-dioxo-$\alpha.\beta.\delta$-triphenyl-butan, Phenyl-phenacyl-benzoyl-carbinol, Acetophenonbenzil $C_{22}H_{18}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH)(C_6H_5)CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln eines äquivalenten Gemisches aus Acetophenon und Benzil mit überschüssiger Kalilauge (D: 1,27); man hebt nach einigen Tagen die gebildete feste Masse ab, wäscht sie mit Wasser und übergießt sie mit Äther, wodurch Acetophenonbenzil gelöst wird, während cis-$\alpha.\beta$-Dibenzoyl-styrol (Bd. VII, S. 835) ungelöst bleibt (JAPP, MILLER, *Soc.* **47**, 34; *B.* **18**, 187). — Schiefe Prismen (aus Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in Äther, wenig in kaltem Alkohol. — Spaltet in der Wärme Acetophenon ab.

4. $\alpha.\varepsilon$-Dioxo-$\alpha.\varepsilon$-diphenyl-γ-[2-oxy-phenyl]-pentan, [2-Oxy-benzal]-di-acetophenon, Salicylal-di-acetophenon $C_{23}H_{20}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht neben wenig [2-Oxy-benzal]-acetophenon bei 24-stündigem Stehen von 1 Tl. Salicylaldehyd und 2 Tln. Acetophenon, gelöst in 10 Tln. Alkohol, mit der Lösung von 2 Tln. NaOH in 2 Tln. Wasser (CORNELSON, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 242). Beim Stehen von 1 Tl. [2-Oxy-benzal]-acetophenon und 1 Tl. Acetophenon, gelöst in Alkohol, mit 2 Tln. NaOH, gelöst in wenig Wasser (C., v. K.). — Säulen (aus Alkohol). F: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und $CHCl_3$, ziemlich schwer in CS_2. Unlöslich in warmer verd. Natronlauge. — Zerfällt beim Kochen mit 15%iger Kalilauge glatt in Acetophenon und Salicylaldehyd (C., v. K.). Geht beim Kochen mit Mineralsäuren in 4-Phenacyliden-flaven $C_{23}H_{16}O_2$ (Syst. No. 2473) über, während gleichzeitig Acetophenon und ω-[2-Oxy-benzyl]-acetophenon (S. 180) entstehen (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 710, 718; F., *B.* **34**, 409).

[2-Äthoxy-benzal]-di-acetophenon $C_{25}H_{24}O_3 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus [2-Oxy-benzal]-di-acetophenon, Kali und C_2H_5Br in Alkohol (v. KOSTANECKI, ROSSBACH,

B. **29**, 1490). Aus Salicylaldehyd-äthyläther, Acetophenon und alkoh. Natron (v. K., R.). — Prismen (aus Alkohol). F: 95°.

[2-Acetoxy-benzal]-di-acetophenon $C_{25}H_{22}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 83—84° (CORNELSON, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 243).

[5-Brom-2-oxy-benzal]-di-acetophenon $C_{23}H_{19}O_3Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Entsteht neben [5-Brom-2-oxy-benzal]-acetophenon aus 5-Brom-2-oxy-benzaldehyd und Acetophenon, gelöst in Alkohol, durch Zusatz von Natronlauge (C., v. K., *B.* **29**, 243). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159°.

Acetat $C_{25}H_{21}O_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3Br \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Dicke Säulen (aus verd. Alkohol). F: 107° (C., v. K., *B.* **29**, 244).

5. α.ε-Dioxo-α.ε-diphenyl-γ-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-pentan, [6-Oxy-3-methyl-benzal]-di-acetophenon $C_{24}H_{22}O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyd auf 2 Mol.-Gew. Acetophenon in Gegenwart von viel Alkali (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 713 Anm.). — Prismen. F: 151°.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{25}H_{24}O_3$.

1. ***α.ε-Dioxo-γ-[2-oxy-phenyl]-α.ε-di-p-tolyl-pentan*** $C_{25}H_{24}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Entsteht neben 4-Methyl-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon aus Salicylaldehyd und Methyl-p-tolyl-keton, gelöst in Alkohol, durch Zusatz von konz. Natronlauge (CORNELSON, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 243). — Prismen (aus Alkohol). F: 131—132°.

α.ε-Dioxo-γ-[2-acetoxy-phenyl]-α.ε-di-p-tolyl-pentan $C_{27}H_{26}O_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. Prismen. F: 95° (C., v. K., *B.* **29**, 243).

α.ε-Dioxo-γ-[5-brom-2-oxy-phenyl]-α.ε-di-p-tolyl-pentan $C_{25}H_{23}O_3Br = HO \cdot C_6H_3Br \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5-Brom-2-oxy-benzaldehyd und Methyl-p-tolyl-keton (LUDWIG, FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **31**, 714 Anm.). — Weiße Blättchen. F: 158°.

2. ***10-Oxo-9-isoamyl-9-dioxyphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Isoamyl-ms-resorcyl-anthron*** $C_{25}H_{24}O_3 = C_6H_4 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_5H_{11})[C_6H_3(OH)_2]}{CO} \gt C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. ms-Chlor-ms-isoamyl-anthron mit 1 Mol.-Gew. Resorcin in Benzollösung (JÜNGERMANN, *B.* **38**, 2870). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 262°. Löslich in Benzol, Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Diacetat $C_{29}H_{28}O_5 = C_6H_4 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_5H_{11})[C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]}{CO} \gt C_6H_4$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin (J., *B.* **38**, 2870).

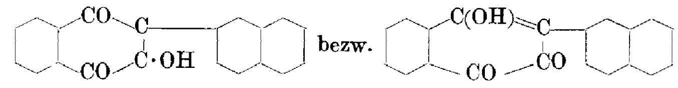
o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{12}O_3$.

1. ***4-[4-Oxy-benzoyl]-fluorenon*** $C_{20}H_{12}O_3 =$ (Fluorenon mit CO-Brücke; Substituent $CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$)

4-[4-Methoxy-benzoyl]-fluorenon, 4-Anisoyl-fluorenon $C_{21}H_{14}O_3 = C_6H_4 \lt \genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{} \gt C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Chlorid der Fluorenon-carbonsäure-(4), Anisol und $AlCl_3$ in Ligroin (PICK, *M.* **25**, 985). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 95°.

2. ***3-Oxy-2-[naphthyl-(2)]-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4-Oxy-3-naphthyl-(2)]-naphthochinon-(1.2)*** $C_{20}H_{12}O_3$, s. untenstehende Formeln. *B.* Beim Erwärmen von 2-[Naphthyl-(2)]-naphthochinon-(1.4) mit 5%iger Kalilauge auf dem Wasser-



bade (CHATTAWAY, *Soc.* **67**, 659). — Hellrotes Krystallpulver. Schmilzt gegen 187° unter Schwärzung. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Bei der Oxydation durch alkal. $KMnO_4$-Lösung entstehen β-Naphthoesäure und wenig Phthalsäure.

2. Bis-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{21}H_{14}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$.

Bis-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{21}H_{12}O_7N_2 = HO \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot CO \cdot C_{10}H_5(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus Bis-[4-nitro-1-oxy-naphthyl-(2)]-methan durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig (BORSCHE, BERKHOUT, *A.* **330**, 105). — Rotbraun, amorph. F: ca. 140° (Zers.).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{22}H_{16}O_3$.

1. ***[α-Oxy-benzal]-dibenzoyl-methan, α-Phenyl-β.β-dibenzoyl-vinylalkohol, Enolform des Tribenzoylmethans*** $C_{22}H_{16}O_3 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C:C(OH) \cdot C_6H_5$ s. Bd. VII, S. 877.

2. ***Oxy-phenacyl-phenanthron, Acetophenonphenanthrenchinon*** $C_{22}H_{16}O_3$ $= \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4 \cdot CO \end{matrix}$. *B.* 9.10-Diamino-9.10-diphenacyl-phenanthren-dihydrid-(9.10) $C_{30}H_{26}O_2N_2$ (Syst. No. 1874) wird mit Alkohol befeuchtet, mit Wasser angerührt und in eine kalte konz. Lösung von Oxalsäure gegossen (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **75**, 1034). — Prismen oder sechsseitige Platten (aus Essigester). F: 125—130°.

4. 2.3-Diphenyl-1-[4-oxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) $C_{24}H_{20}O_3$ = $HC \begin{matrix} \diagup C(C_6H_5) \cdot C(OH)(C_6H_5) \diagdown \\ \diagdown CO \text{———————} CH_2 \diagup \end{matrix} CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) $C_{25}H_{22}O_3$ = $(HO)(C_6H_5)_2C_6H_4(:O) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Benzoin und Anisalaceton (oder Anisaldehyd + Aceton) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (GARNER, *Am.* **31**, 147). — Nadelbüschel (aus Eisessig oder absol. Alkohol). F: 233,5°. Löslich in heißem Benzol, Chloroform, unlöslich in Äther und Ligroin. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht das Acetat des 3.4-Diphenyl-5-[4-methoxy-phenyl]-phenols (Bd. VI, S. 1056).

2.3-Diphenyl-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-ol-(2)-oxim-(5) $C_{25}H_{23}O_3N$ = $(HO)(C_6H_5)_2C_6H_4(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 196°; löslich in heißem Eisessig, Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin (G., *Am.* **31**. 147).

5. 2.3.4-Triphenyl-1-äthylon-cyclohexanol-(4)-on-(6) $C_{26}H_{24}O_3$ = $C_6H_5 \cdot (HO)C \begin{matrix} \diagup CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \diagdown \\ \diagdown CH_2 \text{———————} CO \diagup \end{matrix} CH \cdot CO \cdot CH_3$. Diese Formel kommt vielleicht dem α.β-Diphenyl-γ.γ-diacetyl-α-benzoyl-propan $(CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 878) zu (vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 96).

p) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_3$.

1-[4-Oxy-benzal]-3-[α-phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2) $C_{27}H_{24}O_3$ = $\begin{matrix} HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:C\text{—}CO \diagdown \\ H_2C\text{—}CH_2 \diagup \end{matrix} CH \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$.

1-[4-Methoxy-benzal]-3-[α-phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2), 1-Anisal-3-[α-phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2) $C_{28}H_{26}O_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:C_5H_5(:O) \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. *B.* Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen aus Anisaldehyd und 1-[α-Phenacyl-benzyl]-cyclopentanon-(2) (Bd. VII, S. 821) in alkal. Lösung; bei Zimmertemperatur entsteht die niedrigschmelzende, bei 50° die hochschmelzende Form als Hauptprodukt; man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Alkohol, in dem die hochschmelzende Form schwerer löslich ist (STOBBE, GEORGI, HÄRTEL, *B.* **42**, 923).

a) Niedrigschmelzende Form. Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 126°. Wird durch Belichtung sowohl in festem Zustande wie in Benzollösung, ferner beim Kochen der Benzollösung in Gegenwart von Jod teilweise in die isomere Form verwandelt. Zerfällt unter 12 mm Druck bei 240° unter Bildung von Acetophenon, 1-Benzal-3-anisal-cyclopentanon-(2), Iso-[1-benzal-3-anisal-cyclopentanon-(2)] und Spuren von 1.3-Dianisal-cyclopentanon-(2). Gibt mit konz. Schwefelsäure bei kurzer Einw. ein gelbes Additionsprodukt, das durch Wasser hydrolysiert wird.

b) Hochschmelzende Form. Weiße Krystalle (aus Essigester). F: 146°. Wird durch Belichtung sowohl in festem Zustande wie in Benzollösung, ferner durch Erhitzen des Schmelzflusses auf 245° teilweise in die isomere Form verwandelt. Spaltet sich unter 12 mm Druck bei 245° unter Bildung von Acetophenon, 1-Benzal-3-anisal-cyclopentanon-(2), Iso-[1-benzal-3-anisal-cyclopentanon-(2)], Benzalacetophenon und wenig 1.3-Dianisal-cyclopentanon-(2). Gibt mit konz. Schwefelsäure bei kurzer Einw. ein gelbes Additionsprodukt, das durch Wasser hydrolysiert wird.

q) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{16}O_3$.

1. *2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-benzoyl-methid]-(4)* bezw. *4-[Phenyl-benzoyl-methyl]-naphthochinon-(1.2), 4-Desyl-naphthochinon-(1.2)*
$C_{24}H_{16}O_3 = C_6H_4{<}\begin{matrix}C[:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]\cdot CH \\ CO \text{———————} C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4{<}\begin{matrix}C[CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]:CH \\ CO \text{———————} CO\end{matrix}$.
B. Aus Desoxybenzoin und dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) in heißer wäßr.-alkoh. Lösung in Gegenwart von Natronlauge (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1129). — Orangerote Säulen (aus Essigsäure). F: 179°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester, in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton, sonst schwer löslich oder unlöslich. Löslich in Alkalien mit dunkelroter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelrot-violetter Farbe.

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[phenyl-benzoyl-methid]-(4) bezw. **3-Chlor-4-[phenyl-benzoyl-methyl]-naphthochinon-(1.2), 3-Chlor-4-desyl-naphthochinon-(1.2), 3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-desoxybenzoin-(4)** $C_{24}H_{15}O_3Cl = C_6H_4{<}\begin{matrix}C[:C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]\cdot CCl \\ CO \text{———————} C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4{<}\begin{matrix}C[CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5]:CCl \\ CO \text{———————} CO\end{matrix}$. *B.* Aus 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2), Desoxybenzoin und Natriumäthylat in Alkohol (HIRSCH, *B.* **33**, 2417). — Goldgelbe Nädelchen. F: 195,5°. Natriumäthylat färbt die alkoh. Lösung tief rot.

2. *3.8-Dioxy-2-oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen, Dioxy-diphenylacenaphthenon* $C_{24}H_{16}O_3$, s. nebenstehende Formel.

$(C_6H_5)_2C$—CO; HO· ... ·OH

3-Oxy-8-methoxy-2-oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen, Oxy-methoxy-diphenyl-acenaphthenon $C_{25}H_{18}O_3 = C_{24}H_{14}(:O)(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Dimethoxy-diphenyl-acenaphthenon oder der Verbindung $C_{26}H_{20}O_3$ vom Schmelzpunkt 200° (s. u.) mit alkoh. Kalilauge auf 130—140° (BESCHKE, *A.* **369**, 199). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 237—238°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

3.8-Dimethoxy-2-oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen, Dimethoxy-diphenyl-acenaphthenon $C_{26}H_{20}O_3 = C_{24}H_{14}(:O)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 1.2-Dioxy-3.8-dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthen (Bd. VI, S. 1182) in siedendem Eisessig bei Zusatz von konz. Salzsäure, sowie durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid (BESCHKE, *A.* **369**, 196). Aus 2.7-Dimethoxy-1.8-dibenzoyl-naphthalin in siedendem Eisessig mit Zinkstaub (B.). Aus 3.8-Dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthylen (Bd. VI, S. 1061) in essigsaurer Lösung durch Oxydation in Eisessig mit Brom oder Salpetersäure (D: 1,42) (B.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 224°. Sehr wenig löslich in allen organischen Lösungsmitteln in der Kälte. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge eine bei 200° schmelzende Verbindung $C_{26}H_{20}O_3$ (s. u.), beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 130—140° 3-Oxy-8-methoxy-2-oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen.

Verbindung $C_{26}H_{20}O_3$. *B.* Beim Kochen des 3.8-Dimethoxy-2-oxo-1.1-diphenyl-acenaphthens mit alkoh. Kalilauge (BESCHKE, *A.* **369**, 199). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 130° bis 140° 3-Oxy-8-methoxy-2-oxo-1.1-diphenyl-acenaphthen.

2. β-Oxo-α.β-diphenyl-α.α-bis-[4-oxy-phenyl]-äthan, 4.4′-Dioxy-α-benzoyl-triphenylmethan, ms.ms-Bis-[4-oxy-phenyl]-desoxybenzoin $C_{26}H_{20}O_3 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(C_6H_4\cdot OH)_2\cdot C_6H_5$.

B. Aus Chlorobenzil $C_6H_5\cdot CO\cdot CCl_2\cdot C_6H_5$, Phenol und $ZnCl_2$ (KEMPINSKI, *Bl.* [3] **7**, 609). — Rotes Pulver. Unlöslich in Ligroin, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther.

3. **α.ε-Dioxy-γ-oxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-pentan** $C_{29}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* 10 g Dibenzylketon werden mit 11 g Benzaldehyd und 25 ccm 8%iger Kalilauge geschüttelt (GOLDSCHMIEDT, KNÖPFER, *M.* **20**, 746). — Nadeln. F: 144—147°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich in kaltem Methylalkohol. — Beim Erhitzen auf 150° oder in Benzollösung erfolgt Spaltung in Benzaldehyd und α-Oxy-γ-oxo-α.β.δ-triphenyl-butan.

α.ε-Diacetoxy-γ-oxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-pentan $C_{33}H_{30}O_5 = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Aus α.ε-Dioxy-γ-oxo-α.β.δ.ε-tetraphenyl-pentan und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von H_2SO_4 (GOLDSCHMIEDT, SPITZAUER, *M.* **24**, 721). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). F: 180—181°. Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol.

r) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_3$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{18}O_3$.

1. ***10-Oxo-9-phenyl-9-dioxyphenyl-anthracen-dihydrid-(9.10), ms-Phenyl-ms-resorcyl-anthron*** $C_{26}H_{18}O_3 = C_6H_4 \langle {C(C_6H_5)[C_6H_3(OH)_2] \atop CO} \rangle C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von ms-Chlor-ms-phenyl-anthron mit Resorcin in Benzol (LIEBERMANN, LINDENBAUM, *B.* **38**, 1800). — Nadeln (aus Alkohol). Verliert bei 125° Krystallwasser oder Krystallalkohol und zeigt dann den Schmelzpunkt 259—261°. Leicht löslich außer in Ligroin. In konz. Schwefelsäure gelb löslich. Leicht löslich in Alkalien.

Diacetat $C_{30}H_{22}O_5 = C_6H_4 \langle {C(C_6H_5)[C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2] \atop CO} \rangle C_6H_4$. Tafeln (aus Alkohol). F: 191—192° (L., L., *B.* **38**, 1801).

2. ***10-Oxo-9.9-bis-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), ms.ms-Bis-[4-oxy-phenyl]-anthron*** $C_{26}H_{18}O_3 = C_6H_4 \langle {C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \atop CO} \rangle C_6H_4$. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen von Anthrachinon mit Phenol in Gegenwart von $SnCl_4$ auf 135° in Stickstoffatmosphäre (SCHARWIN, NAUMOW, GANDURIN, *B.* **37**, 3616; vgl. SCH., KUSNEZOW, *B.* **36**, 2020). Aus seinem Dimethyläther durch Verseifung mit $AlCl_3$ (SCH., N., G., *B.* **37**, 3619). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 308—309° (SCH., K.). Unlöslich in Wasser, Ligroin, leicht löslich in Alkohol, heißem Eisessig, schwerer in Äther, sehr wenig in Benzol (SCH., K.). Leicht löslich in Alkalien (SCH., K.). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen rotviolett (SCH., K.). — Spaltet sich beim Erhitzen im Vakuum in Anthrachinon und Phenol (SCH., K.).

Dimethyläther $C_{28}H_{22}O_3 = C_6H_4 \langle {C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 \atop CO} \rangle C_6H_4$. *B.* Aus Anisol, ms.ms-Dichlor-anthron (Bd. VII, S. 475) und $AlCl_3$ in CS_2 (SCH., N., G., *B.* **37**, 3618). — Gelbliche Rhomboeder (aus heißem Alkohol). F: 208°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, Aceton, löslich in CS_2, Äther, Alkohol, unlöslich in Ligroin.

Diacetat $C_{30}H_{22}O_5 = C_6H_4 \langle {C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \atop CO} \rangle C_6H_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 244°; leicht löslich in heißem Alkohol (SCH., K., *B.* **36**, 2021). — Gibt mit PCl_5 bei 100° bis 110° 10.10-Dichlor-9.9-bis-[4-chlor-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. V, S. 744) (SCH., N., G., *B.* **37**, 3617).

2. β-Oxy-α.δ-dioxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butan, α-Oxy-α.α'-dibenzoyl-dibenzyl $C_{28}H_{22}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

β-Methoxy-α.δ-dioxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butan, α-Methoxy-α.α'-dibenzoyl-dibenzyl $C_{29}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(O \cdot CH_3)(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der möglicherweise diese Konstitution zukommt, s. S. 173.

3. α.ε-Dioxo-α.β.γ-triphenyl-ε-[4-oxy-phenyl]-pentan, α.β-Diphenyl-α-benzoyl-γ-[4-oxy-benzoyl]-propan $C_{29}H_{24}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α.ε-**Dioxo-*α.β.γ*-triphenyl-*ε*-[4-methoxy-phenyl]-pentan,** *α.β*-**Diphenyl-*α*-benzoyl-*γ*-anisoyl-propan** $C_{30}H_{26}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Methoxy-*ω*-benzal-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin, gelöst in Alkohol, durch alkoh. Kali (KNOEVENAGEL, VIETH, *A.* **281**, 59). — Nadeln (aus Eisessig). F: 206°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Ligroin, sehr leicht löslich in $CHCl_3$.

s) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-38}O_3$.

9-Oxy-10-oxo-9-[10-oxo-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-phenanthren-dihydrid-(9.10) $C_{28}H_{18}O_3 = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot C(OH) \cdot HC \cdot C_6H_4 \\ | \qquad\qquad | \\ C_6H_4 \cdot CO \qquad OC \cdot C_6H_4 \end{matrix}$. *B.* Durch Oxydation von geschmolzenem oder in Benzol gelöstem Phenanthron (Bd. VI, S. 706) an der Luft (JAPP, FINDLAY, *Soc.* **71**, 1116, 1121; vgl. J., KLINGEMANN, *Soc.* **63**, 773). Durch Vermischen der Lösungen von Phenanthron und Phenanthrenchinon in Benzol (J., F.). — Dunkelrote Tafeln. F: 156—157° (J., F.). — Wird durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2) in Tetraphenylenfuran (Syst. No. 2377) übergeführt (J., F.). Wird durch Essigsäureanhydrid in Phenanthrenchinon und 9-Acetoxy-phenanthren gespalten (J., F.).

t) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-42}O_3$.

1. **Verbindung** $C_{32}H_{22}O_3 = HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot C(C_{10}H_6 \cdot OH) : C_{10}H_6 : O$ (?) s. bei *α.α.β*-Tris-[*α*-oxy-naphthyl-(x)]-äthan $HO \cdot C_{10}H_6 \cdot CH_2 \cdot CH(C_{10}H_6 \cdot OH)_2$, Bd. VI, S. 1150.

2. ***α.ε*-Dioxo-*α.β.δ.ε*-tetraphenyl-*γ*-[4-oxy-phenyl]-pentan, [4-Oxy-phenyl]-didesyl-methan, [4-Oxy-benzal]-di-desoxybenzoin, p-Oxy-benzamaron** $C_{35}H_{28}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

α.ε-**Dioxo-*α.β.δ.ε*-tetraphenyl-*γ*-[4-methoxy-phenyl]-pentan, [4-Methoxy-phenyl]-didesyl-methan, p-Methoxy-benzamaron** $C_{36}H_{30}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben hoch und niedrig schmelzendem ms-Anisal-desoxybenzoin (S. 217) durch Behandeln von ms-[*α*-Chlor-anisyl]-desoxybenzoin (S. 213) mit konz. Kali (KLAGES, TETZNER, *B.* **35**, 3972). Aus 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd und 2 Mol.-Gew. Desoxybenzoin durch alkoh. Kali (K., T.). — Kryställchen (aus Benzol). F: 233—234°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_4$.

1. **Cyclopentandiol-(2.4)-dion-(1.3) (?)** $C_5H_6O_4 = \begin{matrix} HC(OH) \cdot CO \\ | \\ OC \cdot CH(OH) \end{matrix} \!\!> CH_2$ (?).

B. Das Bariumsalz entsteht beim Übergießen des Bariumsalzes der Cyclopentandiol-(3.5)-dion-(2.4)-carbonsäure-(1) (?) (Syst. No. 1452) mit Essigsäure (HANTZSCH, *B.* **20**, 2792). Entsteht auch beim Kochen von Tribromphloroglucin mit Barytwasser (HERZIG, KASERER, *M.* **23**, 580). — Ist in freiem Zustande sehr unbeständig. — $BaC_5H_4O_4 + 3^1/_2H_2O$. Gelbliches amorphes Pulver. Verliert bei 150° 3 Mol. Wasser; unlöslich in Essigsäure; löst sich in Mineralsäuren; wird aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren unverändert gefällt (HA.).

2. **Cyclohexandiol-(2.5)-dion-(1.4)** $C_6H_8O_4 = OC \!\!<\!\! \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(OH) \\ CH(OH) \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! CO$. Als Äther $OC \!\!<\!\! \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(O \cdot R) \\ CH(O \cdot R) \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! CO$ und Thioäther $OC \!\!<\!\! \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(S \cdot R) \\ CH(S \cdot R) \cdot CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! CO$ dieser Verbindung sind zeitweilig die Additionsprodukte aus Chinon und Phenolen bezw. Mercaptanen aufgefaßt worden (vgl. Bd. VII, S. 615—617).

3. 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexandiol-(5.6)-dion-(2.4) $C_{10}H_{16}O_4$ = $OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\text{———}CO\\CH(OH)\cdot CH(OH)\end{matrix}>C(CH_3)_2$.

5-Methyläther, „Tetramethyldihydroiretol" $C_{11}H_{18}O_4$ = $OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\text{———}CO\\CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Natriumamalgam auf eine wäßr. Lösung des Natriumsalzes von „Tetramethyliretol"; man zersetzt das aus Essigester umkrystallisierte Natriumsalz durch H_2SO_4 (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2033). — Rhombenförmige Krystalle mit $1 H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 107°, wasserfrei bei 139°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und $CHCl_3$; wird aus Chloroform durch Ligroin gefällt. — Wird von Bromwasser und $KMnO_4$ leicht angegriffen.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_4$.

1. Cyclohexanol-(5)-trion-(1.2.4) $C_6H_6O_4 = OC<\begin{matrix}CH_2\text{———}CO\\CH(OH)\cdot CH_2\end{matrix}>CO$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, siehe bei Oxalsäurediäthylester, Bd. II, S. 538.

2. 1.1.3.3-Tetramethyl-cyclohexanol-(5)-trion-(2.4.6) $C_{10}H_{14}O_4$ = $OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CO\\CH(OH)\cdot CO\end{matrix}>C(CH_3)_2$.

Methyläther, „Tetramethyliretol" $C_{11}H_{16}O_4 = OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\text{——}CO\\CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\end{matrix}>C(CH_3)_2$ bezw. $HO\cdot C<\begin{matrix}C(CH_3)_2\text{—}CO\\C(O\cdot CH_3)\cdot CO\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Man schüttelt 5 g Iretol (Bd. VI, S. 1154) mit 20 g Methyljodid und Natriummethylat (aus 3 g Natrium) in methylalkoholischer Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre, verjagt dann Methylalkohol und Methyljodid und reinigt die durch Zusatz konz. Natronlauge gefällte Natriumverbindung durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2030). — Glänzende Nadeln mit $1 H_2O$ (aus Wasser). F: 97°. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 104°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und Benzol; wird aus der Lösung in Chloroform durch Ligroin nicht gefällt. Die verd. wäßr. Lösung rötet Lackmuspapier. — Wird durch Natriumamalgam zu „Tetramethyldihydroiretol" reduziert. Beim Schmelzen mit Kali entstehen Ameisensäure, Isobuttersäure und Dimethylmalonsäure. Beim Behandeln des Natriumsalzes mit $FeCl_3$ entsteht 1.1'-Dimethoxy-2.4.6.2'.4'.6'-hexaoxo-3.3.5.5.3'.3'.5'.5'-oktamethyl-dicyclohexyl-(1.1') („Dehydro-bis-tetramethyliretol"). — $NaC_{11}H_{15}O_4 + 3 H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. 1.1.3.3.5-Pentamethyl-cyclohexanol-(5)-trion-(2.4.6) $C_{11}H_{16}O_4$ = $OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\text{———}CO\\C(OH)(CH_3)\cdot CO\end{matrix}>C(CH_3)_2$.

Methyläther, „Pentamethyliretol" $C_{12}H_{18}O_4 = OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\text{———}CO\\C(O\cdot CH_3)(CH_3)\cdot CO\end{matrix}>C(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des Natriumsalzes von „Tetramethyliretol" mit CH_3I und Methylalkohol auf 100° (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2035). — Nadeln. F: 62°. Kp: 240°. Sublimiert schon bei Zimmertemperatur.

4. 1.1.3.3-Tetraäthyl-cyclohexanol-(5)-trion-(2.4.6) $C_{14}H_{22}O_4$ = $OC<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\cdot CO\\CH(OH)\cdot CO\end{matrix}>C(C_2H_5)_2$.

Methyläther, „Tetraäthyliretol" $C_{15}H_{24}O_4 = OC<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\text{——}CO\\CH(O\cdot CH_3)\cdot CO\end{matrix}>C(C_2H_5)_2$ bezw. $HO\cdot C<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2\cdot CO\\C(O\cdot CH_3)\cdot CO\end{matrix}>C(C_2H_5)_2$. *B.* Wie bei „Tetramethyliretol" (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2036). — Prismen (aus Chloroform-Essigester + Ligroin). F: 168—169°. Die verd. wäßr. Lösung rötet Lackmuspapier.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_4O_4$.

1. ***Cyclohexadien-(1.3)-diol-(1.3)-dion-(5.6), 3.5-Dioxy-benzochinon-(1.2)*** $C_6H_4O_4 = HC\!\!<\!\!{C(OH)\cdot CH \atop CO\text{——}CO}\!\!>\!\!C\cdot OH$ (vgl. auch No. 4).

3.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-phloroglucin-1.5-dimethyläther** $C_8H_9O_4N$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Neben wenig 2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) aus Phloroglucindimethyläther und Kaliumnitrit in alkoh.-essigsaurer Lösung (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 29). — Rote Blättchen. F: 175—176° (unkorr.). Ziemlich löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in siedendem Wasser und Essigester.

$HC\!\!<\!\!{C(O\cdot CH_3)\cdot CH \atop CO\cdot C(:N\cdot OH)}\!\!>\!\!C\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot O$ / $\langle\ \rangle\cdot O\cdot CH_3$ / HO NO

3.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) bezw. **2-Nitroso-phloroglucin-1.5-diäthyläther** $C_{10}H_{13}O_4N = HC\!\!<\!\!{C(O\cdot C_2H_5)\cdot CH \atop CO\cdot C(:N\cdot OH)}\!\!>\!\!C\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. $C_2H_5\cdot O$ / $\langle\ \rangle\cdot O\cdot C_2H_5$ / HO NO. *B.* Entsteht neben 2.6-Diäthoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) (S. 386) durch Eintragen von 2 Mol.-Gew. gesättigter KNO_2-Lösung in eine alkoh.-essigsaure Lösung von 1 Mol.-Gew. Phloroglucindiäthyläther bei 0° (WEIDEL, POLLAK, *M.* **18**, 358); man rührt den nach mehrstündigem Stehen abgeschiedenen Krystallbrei mit Eiswasser an, saugt ab, wäscht mit Eiswasser und krystallisiert noch feucht aus Alkohol um (W., P.). Das erhaltene Rohprodukt wird getrocknet und wiederholt mit absol. Äther geschüttelt, wobei das 3.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) gelöst wird, das 2.6-Diäthoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) ungelöst bleibt (MOLDAUER, *M.* **17**, 464; W., P.). — Rote Blättchen (aus Äther). F: 117° (unkorr.) (M.). Sublimiert teilweise unzersetzt (M.). Löslich in Alkohol, Essigester und Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser (M.). Löslich in verd. Alkalien mit dunkelbraungelber Farbe (M.). — Bei der Reduktion mit $SnCl_2$ entsteht 2-Amino-phloroglucin-1.5-diäthyläther (W., P., *M.* **18**, 359). Beim Behandeln des Kaliumsalzes mit C_2H_5I erhält man 3.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)-äthyläther und 4.6-Diäthoxy-2-methyl-benzoxazol $(C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2\!\!<\!\!{N \atop O}\!\!>\!\!C\cdot CH_3$ (Syst. No. 4248) (M.; W., P., *M.* **18**, 352, 367). — $KC_{10}H_{12}O_4N$ (bei 100°). Hellgrüne Nadeln (aus Alkohol). Äußerst leicht löslich in Wasser (M.). — $AgC_{10}H_{12}O_4N$. Rotbraune Nadeln (M.).

3.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2)-äthyläther $C_{12}H_{17}O_4N = HC\!\!<\!\!{C(O\cdot C_2H_5)\text{——}CH \atop CO\cdot C(:N\cdot O\cdot C_2H_5)}\!\!>\!\!C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben 4.6-Diäthoxy-2-methyl-benzoxazol bei 1-stdg. Kochen des Kaliumsalzes des 3.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.2)-oxims-(2) mit überschüssigem C_2H_5I und absol. Alkohol (MOLDAUER, *M.* **17**, 469; WEIDEL, POLLAK, *M.* **18**, 367). — Rote Tafeln (aus Benzol oder Äther). Triklin pinakoidal (v. LANG, *Z. Kr.* **40**, 628; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 139). F: 106° (M.), 92° (unkorr.) (W., P.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien; unlöslich in verd. Kalilauge (M.). — Gibt bei der Reduktion mit $SnCl_2$ 2-Amino-phloroglucin-1.5-diäthyläther (W., P.).

2. ***Cyclohexadien-(1.3)-diol-(2.3)-dion-(5.6), 4.5-Dioxy-benzochinon-(1.2)*** $C_6H_4O_4 = HC\!\!<\!\!{C(OH)\cdot C(OH) \atop CO\text{———}CO}\!\!>\!\!CH$ (vgl. auch No. 3).

4.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. **5-Nitroso-oxyhydrochinon-1.2-dimethyläther** $C_8H_9O_4N = HC\!\!<\!\!{C(O\cdot CH_3)\cdot C(O\cdot CH_3) \atop C(:N\cdot OH)\text{———}CO}\!\!>\!\!CH$ bezw. $CH_3\cdot O\ \ O\cdot CH_3$ / $\langle\ \rangle$ / ON OH. *B.* Durch Behandeln von 2.4.5-Trimethoxy-benzoesäure (Asaronsäure) mit Natriumnitrit in wäßr. Lösung (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 3682). — Krystalle (aus siedendem Nitrobenzol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in siedender Essigsäure; schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol; sonst unlöslich. Leicht löslich in Alkalien mit gelblichroter Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3.4-Dimethoxy-6-aminophenol. Gibt mit α-Naphthylamin und Eisessig einen violetten Farbstoff (Dimethoxybenzophenoxazim ?).

4.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1)-acetat $C_{10}H_{11}O_5N$ = $HC{<}^{C(O\cdot CH_3)——C(O\cdot CH_3)}_{C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)-CO}{>}CH$. *B.* Aus dem 4.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(1) durch Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 3684). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 195—197° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Leicht verseifbar.

3.6-Dichlor-4-äthoxy-5-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) $C_{14}H_6O_5Cl_6$ (s. nebenstehende Formel). Zur Konstitution vgl. JACKSON, KELLEY, *B.* **42**, 1866. — *B.* Bei der Einw. von kaltem Äthylalkohol auf Tetrachlor-o-chinon (Bd. VII, S. 602) (JACKSON, MC LAURIN, *Am.* **38**, 159), auf „Hexachlor-o-chino-brenzcatechinäther" $C_6Cl_4{<}^{O}_{O}{>}C_6Cl_2(:O)_2$ (Syst. No. 2766) (J., Mc L., *Am.* **38**, 174; J., K.) oder auf 3.5.6-Trichlor-4-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) (S. 233) (J., K.). — Citronengelbe rautenförmige Platten. F: 210° (J., Mc L.). Leicht löslich in Aceton, Benzol, ziemlich in Äther, schwer in Alkohol, Ligroin, unlöslich in Wasser (J., Mc L.). — Liefert bei der Einw. von SO_2 in Alkohol 3.6.3'.4'.5'.6'-Hexachlor-4.5.2'-trioxy-2-äthoxy-diphenyläther (Bd. VI, S. 1157) (J., K.). Konz. Schwefelsäure wandelt in „Hexachlor-o-chino-brenzcatechinäther" um (J., Mc L.). Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Acetylderivat (s. u.) (J., Mc L.).

$ClC{<}^{C(O\cdot C_2H_5)\cdot C——O—C_6Cl_3(OH)}_{CO——CO}{>}CCl$ (OH; Cl·, ·Cl; Cl Cl)

3.6-Dichlor-4-äthoxy-5-[3.4.5.6-tetrachlor-2-acetoxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) $C_{16}H_8O_6Cl_6$ (s. nebenstehende Formel). *B.* Aus 3.6-Dichlor-4-äthoxy-5-[3.4.5.6-tetrachlor-2-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (JACKSON, MC LAURIN, *Am.* **38**, 160). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 195°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Alkohol, sehr wenig in Ligroin.

$ClC{<}^{C(O\cdot C_2H_5)\cdot C——O—C_6Cl_4(O\cdot CO\cdot CH_3)}_{CO——CO}{>}CCl$

3.6-Dibrom-4.5-bis-[2.4.6-tribrom-3-oxy-phenoxy]-benzochinon-(1.2) $C_{18}H_4O_6Br_8$ = $BrC{<}^{C(O\cdot C_6HBr_3\cdot OH)\cdot C—O\cdot C_6HBr_3\cdot OH}_{CO——CO}{>}CBr$. *B.* 8,4 g Tetrabrom-o-chinon und 7 g 2.4.6-Tribrom-resorcin löst man in 600 ccm Eisessig, verdünnt mit 400 ccm Wasser und läßt 24 Stdn. stehen (JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 41). — Citronengelbe Prismen (aus Benzol). Löslich in Äther, warmem Alkohol und Benzol, unlöslich in Natronlauge.

3. ***Cyclohexadien-(1.4)-diol-(1.4)-dion-(3.6), 2.5-Dioxy-benzochinon-(1.4), 2.5-Dioxy-chinon*** bezw. ***Cyclohexadien-(1.3)-diol-(2.3)-dion-(5.6), 4.5-Dioxy-benzochinon-(1.2)*** $C_6H_4O_4 = OC{<}^{CH:C(OH)}_{C(OH):CH}{>}CO$ bezw. $HC{<}^{C(OH)\cdot C(OH)}_{CO——CO}{>}CH$ (vgl. auch No. 2 und No. 5). *B.* Beim Erwärmen des basischen Natriumsalzes der 3.6-Dioxy-benzochinon-(1.4)-dicarbonsäure-(2.5) mit Mineralsäuren (LOEWY, *B.* **19**, 2387; BÖNIGER, *B.* **22**, 1288). Durch Erhitzen von 2.5-Diäthoxy-chinon mit konz. Kalilauge (KNOEVENAGEL, BÜCKEL, *B.* **34**, 3995). Durch Erwärmen der Lösung von 2-Oxy-5-amino-chinon in verd. Schwefelsäure (KEHRMANN, PRAGER, *B.* **40**, 1237). Aus 2-Oxy-5-amino-benzochinon-(1.4)-imid-(1) (Diiminoresorcin, Syst. No. 1878) durch Erwärmen mit 10 Tln. 10%iger Kalilauge oder Natronlauge auf 70° (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 2374; **22**, 1654). Durch Erwärmen von 2-Amino-5-anilino-chinon (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* **31**, 2401) oder 2-Oxy-5-anilino-chinon (KE., *B.* **23**, 903; KE., B.) mit Natronlauge oder mit verd. Schwefelsäure. In geringer Menge beim Erwärmen von 2-Oxy-5-anilino-chinon-monoanil mit ganz verd. Kalilauge; ferner beim Erhitzen von 2.5-Dianilino-chinon mit einem Gemisch aus 3 Tln. konz. Schwefelsäure und 2 Tln. Alkohol (KE., *B.* **23**, 903). Durch Einw. von Natronlauge auf Oxy-phen-oxazon $C_{12}H_7O_3N$ (s. bei 2.3-Dioxy-phenoxazin $C_{12}H_9O_3N$, Syst. No. 4251), neben 2-Amino-phenol (DIEPOLDER, *B.* **35**, 2818); analog aus N-Methyl-phenoxazin-chinon-(2.3) (Syst. No. 4298) (D., *B.* **32**, 3523). — *Darst.* Man erwärmt 2.5-Bis-dimethylamino-chinon mit verd. Kalilauge zum Sieden und säuert die erhaltene Lösung an (KEHRMANN, *B.* **23**, 905, 1264; vgl. MYLIUS, *B.* **18**, 468). — Dunkelgelbe gezackte Nadeln (aus Essigester). Sublimiert bei 215—220° unter teilweiser Zersetzung (KNOEVENAGEL, BÜCKEL, *B.* **34**, 3995; vgl. LOEWY, *B.* **19**, 2388). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol (L.), Eisessig und Essigester (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 2375; **22**, 1654). Starke Säure; die Salze werden durch Essigsäure nicht zerlegt (N., SCH.). — Liefert mit $SnCl_2$ und Salzsäure 1.2.4.5-Tetraoxy-benzol (N., SCH., *B.* **21**, 2377). Mit Brom und Natronlauge entsteht Bromanil-

säure (N., SCH., *B.* **22**, 1655). Wird durch rauchende Salpetersäure in Nitranilsäure übergeführt (N., SCH., *B.* **21**, 2375). Wird durch längeres Kochen mit sehr verd. Kalilauge allmählich zerstört (KE., *B.* **23**, 904). Gibt mit Hydroxylamin in Gegenwart von Salzsäure 2-Oxy-5-hydroxylamino-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) (Syst. No. 1938) (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] **41**, 89; KE., BETSCH, *B.* **30**, 2096; vgl. N., SCH., *B.* **21**, 2377). Beim Erhitzen von Dioxychinon mit Anilin wird 2.5-Dianilino-chinon gebildet (N., SCH., *B.* **22**, 1655). Setzt sich nicht mit Phenylisocyanat um (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, *B.* **23**, 266). Dioxychinon verbindet sich mit o-Phenylendiamin zu 2.3-Dioxy-phenazin (Syst. No. 3538) (NIETZKI, HASTERLIK, *B.* **24**, 1338). Gibt mit salzsaurem 1-Amino-2-anilino-naphthalin in Alkohol 2.3-Dioxy-ang.-naphthophenazin-11-chlorphenylat von nebenstehender Formel (Syst. No. 3451) (KEHRMANN, PRAGER, *B.* **40**, 1236). Bei der Kondensation von Dioxychinon mit 2-Amino-phenol entsteht Oxyphenoxazon $C_{12}H_7O_3N$ (s. bei 2.3-Dioxy-phenoxazin $C_{12}H_9O_3N$; Syst. No. 4251) (DIEPOLDER, *B.* **35**, 2818). — Dioxychinon färbt chromierte Wolle seifenecht rotbraun (MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1353).

N · OH · OH · N · C_6H_5 · Cl

$Na_2C_6H_2O_4$. Ziegelrote Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und in Natronlauge (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 2375, 2376). — Kaliumsalz. Ziegelrote Nadeln (N., SCH.; KNOEVENAGEL, BÜCKEL, *B.* **34**, 3995). — Silbersalz. Brauner, unlöslicher Niederschlag (N., SCH.). — $BaC_6H_2O_4 + H_2O$ (bei 100°). Fast schwarze, blauschillernde Nadeln (N., SCH.).

2.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.4), 2.5-Dimethoxy-chinon $C_8H_8O_4$ = $OC<^{CH:C(O\cdot CH_3)}_{C(O\cdot CH_3):CH}>CO$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2.5-Dioxy-chinons und CH_3I (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **21**, 2376). Durch Kochen von 5 g Chinon mit 24 g Methylalkohol und 6 g $ZnCl_2$ (KNOEVENAGEL, BÜCKEL, *B.* **34**, 3996). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 1.2.4-Trimethoxy-5-amino-benzol (SCHÜLER, *Ar.* **245**, 279). Beim Eintragen des 1.2.4-Trimethoxy-5-amino-benzols in eine auf + 5° abgekühlte 50%ige Salpetersäure (SCHÜ.). Aus 2.5-Diamino-hydrochinon-dimethyläther und $FeCl_3$ (N., RECHBERG, *B.* **23**, 1216). — Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei etwa 220° (N., SCHM.). Sublimiert größtenteils unzersetzt unter Verbreitung eines schwachen vanilleartigen Geruchs (KN., B.). Unlöslich in Ligroin; sehr schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig (KN., B.; SCHÜ.); löslich in 175 Tln. siedendem Eisessig (SCHÜ.). — Wird durch Zinnchlorür (N., R.; KN., B.) oder schweflige Säure (SCHÜ.) zu 1.4-Dioxy-2.5-dimethoxy-benzol reduziert.

2.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.4), 2.5-Diäthoxy-chinon $C_{10}H_{12}O_4$ = $OC<^{CH:C(O\cdot C_2H_5)}_{C(O\cdot C_2H_5):CH}>CO$. *B.* Aus 2.5-Diamino-hydrochinon-diäthyläther und $FeCl_3$ (NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1213). Durch 1-stdg. Kochen von 5 g Chinon mit 24 g Alkohol und 6 g $ZnCl_2$ (neben Hydrochinon) (KNOEVENAGEL, BÜCKEL, *B.* **34**, 3994). — Schwefelgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 183° (N., R.). Sublimiert größtenteils unzersetzt (KN., B.; N., R.). Flüchtig mit überhitztem Wasserdampf (KN., B.). Sehr leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol und Eisessig, löslich in siedendem Äther und siedendem Wasser (KN., B.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (N., R.; KN., B.).

2.5-Dipropyloxy-benzochinon-(1.4), 2.5-Dipropyloxy-chinon $C_{12}H_{16}O_4$ = $OC<^{CH:C(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3)}_{C(O\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3):CH}>CO$. *B.* Aus Chinon durch Propylalkohol und $ZnCl_2$ (KN., B., *B.* **34**, 3997). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 187°. In kalter konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

2.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.4)-dioxim-(1.4), 2.5-Diäthoxy-chinon-dioxim $C_{10}H_{14}O_4N_2$ = $HO\cdot N:C<^{CH:C(O\cdot C_2H_5)}_{C(O.\ C_2H_5):CH}>C:N\cdot OH$. *B.* Aus 2.5-Diäthoxy-chinon und salzsaurem Hydroxylamin (NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1215). — Krystallinisch. F: oberhalb 300°. Unlöslich. — Wird von $SnCl_2$ und HCl zu 2.5-Diamino-hydrochinon-diäthyläther reduziert.

3-Chlor-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4), 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon $C_6H_3O_4Cl$ = $OC<^{CCl:C(OH)}_{C(OH):CH}>CO$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon-diimid mit 20%iger Kalilauge (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] **40**, 484). In geringer Menge aus 2.6-Dichlor-chinon und alkoh. Kali (K., T.). Aus 3-Chlor-2-oxy-5-amino-benzochinon-(1.4)-imid-(1) durch Erwärmen mit verd. Kalilauge (K., *J. pr.* [2] **40**, 497). Durch kurzes Erwärmen von 3-Chlor-2.5-dianilino-chinon mit 10 Gew.-Tln. eines Gemisches aus 1 Tl. konz. Schwefelsäure und 3 Tln. Alkohol (K., *B.* **23**, 904). — Gelbrote Blätter. Schmilzt unter Zersetzung bei 240° (K., T.). Ziemlich löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol und Äther (K., T.). —

Wird von Chlor in Chloranilsäure übergeführt (K., T.). Liefert mit Anilin, gelöst in Alkohol, 3-Chlor-2.5-dianilino-chinon; beim Kochen mit Anilin und Eisessig entsteht Chlor-oxy-anilino-chinonanil (K., T.). Kondensiert sich mit o-Phenylendiamin zu 1-Chlor-2.3-dioxy-phenazin $C_{12}H_7O_2N_2Cl$ (Syst. No. 3538) (K., *B.* **23**, 2450). Mit N-Benzoyl-o-phenylendiamin entsteht Chlor-oxy-[(2-benzoylamino-phenyl)-amino]-benzochinon $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6HO_2Cl(OH)$ (K., *B.* **28**, 357). Liefert mit o-Amino-phenol Chloroxyphenoxazon $C_{12}H_6O_3NCl$ (s. bei Chlordioxyphenoxazin $C_{12}H_8O_3NCl$, Syst. No. 4251) (K., MESSINGER, *B.* **26**, 2376). — Kaliumsalz. Dunkelrote Prismen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (K., T.).

3-Chlor-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4) $C_{18}H_{11}O_4Cl = OC<\substack{CCl:C(O\cdot C_6H_5)\\ C(O\cdot C_6H_5):CH}>CO$. *B.* Bei $^1/_2$-stdg. Erwärmen von 5 g Trichlorchinon, verteilt in Wasser, mit 8 g Phenol und 2,7 g KOH (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 653). — Orangefarbene Tafeln (aus Alkohol). F: 169—170°. Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und CS_2.

3-Chlor-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4)-diimid-(1.4) $C_6H_5O_2N_2Cl =$ $HN:C<\substack{CCl:C(OH)\\ C(OH):CH}>C:NH$. *B.* Bei allmählichem Zusatz von möglichst konzentriertem alkoh. Ammoniak zu einer bei 50—60° gesättigten alkoh. Lösung von 2.6-Dichlor-chinon (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] **40**, 482). — Bronzefarbene Blätter (aus Eisessig). Sublimiert unter teilweisem Verkohlen bei 258—260°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, $CHCl_3$, wenig löslich in kaltem Eisessig. Unlöslich in Soda, leicht löslich in Natronlauge. — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge oder mit verd. Salzsäure in NH_3 und 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon. Wird von $SnCl_2$ zu 3-Chlor-2.5-diamino-hydrochinon (Syst. No. 1869) reduziert.

3.6-Dichlor-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4), 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-chinon, Chloranilsäure $C_6H_2O_4Cl_2 = OC<\substack{CCl:C(OH)\\ C(OH):CCl}>CO$. Zur Konstitution vgl. HANTZSCH, *B.* **20**, 1303; HANTZSCH, SCHNITER, *B.* **20**, 2279; LING, *Soc.* **61**, 569. — *B.* Beim Auflösen von Chloranil in verd. Kalilauge (ERDMANN, *A.* **48**, 315; *J. pr.* [1] **22**, 282). Bei der Einw. von Kalilauge auf Trichlorchinon (GRAEBE, *A.* **146**, 24). Doppelverbindungen von chloranilsaurem Salz mit bromanilsaurem Salz (s. bei Bromanilsäure, S. 383) entstehen bei der Einw. von Alkalien auf 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-chinon (LING, *Soc.* **61**, 569, 574, 776; vgl. KRAUSE, *B.* **12**, 54; LEVY, *B.* **16**, 1448; **18**, 2370; HANTZSCH, SCHNITER, *B.* **20**, 2281). Chloranilsäure entsteht bei der Einw. kalter Alkohole auf Tetrachlor-o-chinon (JACKSON, MC LAURIN, *Am.* **38**, 149). Durch Reduktion von 3.3.6-Trichlor-cyclohexantetron-(1.2.4.5)-hydrat (Bd. VII, S. 883) mit schwefliger Säure und etwas Alkali oder mit $Na_2S_2O_3$ (LANDOLT, *B.* **25**, 846). — *Darst.* Man setzt 10 g mit Alkohol befeuchtetes Chloranil zu einer auf 70—80° erwärmten Lösung von 9 g NaOH in 210 ccm Wasser und gibt nach 2 Stdn. 20 g Kochsalz hinzu. Hierbei scheidet sich das Natriumsalz der Chloranilsäure ab. Man filtriert dieses nach mehrstündigem Stehen ab, wäscht es mit 10 $^0/_0$iger Kochsalzlösung, behandelt es zur Entfernung des Kochsalzes zunächst mit wenig heißem Wasser und löst dann in $1^1/_2$—2 Liter Wasser. Aus der heißfiltrierten Lösung fällt man die Chloranilsäure mit Salzsäure (GRAEBE, *A.* **263**, 24; vgl. STENHOUSE, *A. Spl.* **8**, 14). — Hellrote glänzende Blättchen mit $2H_2O$ (GRAEBE, *A.* **263**, 26; JACKSON, MC LAURIN, *Am.* **37**, 98). Verliert das Krystallwasser bei 100°, langsamer beim Stehen über Schwefelsäure (G., *A.* **263**, 26). Schmilzt im vorgewärmten Bad bei 283—284° (MICHAEL, *B.* **28**, 1631). Löst sich in Wasser mit violettroter Farbe; auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure wird die Lösung entfärbt, weil die Chloranilsäure ausfällt (ERDMANN, *J. pr.* [1] **22**, 285). 100 Tle. Wasser lösen bei 13,5° 0,19 Tle. und bei 99° 1,4 Tle. wasserfreier Chloranilsäure (G., *A.* **263**, 26). Absorptionsspektren der Säure und ihrer Alkalisalze: FIORINI, *G.* **31** I, 35. Molekulare Verbrennungswärme von wasserfreier Chloranilsäure: 487,3 Cal., bei konstantem Volum (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 507). Ist eine starke zweibasische Säure. Elektrische Leitfähigkeit: BARTH, *B.* **25**, 837; COFFETTI, *G.* **30** II, 238; FIORINI, *G.* **31** I, 35. Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion: Co. — Beim Erwärmen von Chloranilsäure mit Salpetersäure (D: 1,45) entstehen Chlorpikrin und Oxalsäure (STENHOUSE, *A. Spl.* **8**, 16). Chloranilsäure wird durch Natriumamalgam in saurer Lösung oder durch Zinn und Salzsäure zu 3.6-Dichlor-1.2.4.5-tetraoxy-benzol reduziert; ebenso wirkt konz. wäßr. schweflige Säure bei 100° (KOCH, *Z.* **1868**, 203; vgl. GRAEBE, *A.* **146**, 32). Unzureichende Mengen von schwefliger Säure erzeugen das Chinhydron $C_6O_2Cl_2(OH)_2 + C_6Cl_2(OH)_4$ (S. 380) (G., *A.* **146**, 36). Läßt man Chlor auf in warmem Wasser suspendierte Chloranilsäure in Gegenwart von Jod einwirken, so erhält man Pentachloraceton und Oxalsäure (LEVY, JEDLICKA, *A.* **249**, 87; vgl. ST.). Beim Behandeln von Chloranilsäure mit $KClO_3$ und Salzsäure entstehen Oxalsäure, symm. Tetrachloraceton und symm. Tetrachlordiacetyl (L., J., *A.* **249**, 89; L., WITTE, *A.* **254**, 87). Versetzt man eine wäßr. Lösung von chloranilsaurem Kalium mit 1 Mol.-Gew. NaClO, so entsteht 2.2.5-Trichlor-cyclopentanol-(1)-dion-(3.4)-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1428) (HANTZSCH, *B.* **21**, 2432). Beim Versetzen mit 2 Mol.-Gew. NaClO entsteht

die Säure $\begin{matrix}(HO)_2C-CCl_2\\ | \\ OC-CCl_2\end{matrix}\!\!>\!C(OH)\cdot CO_2H$ oder $HO_2C\cdot CO\cdot CCl_2\cdot C(OH)(CHCl_2)\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1428) (HA., *B.* **22**, 2842; **25**, 840). Bei der Einw. von freier HOCl auf Chloranilsäure entsteht das Hydrat des 3.3.6-Trichlor-cyclohexantetrons-(1.2.4.5) (Bd. VII, S. 883) und weiter 3.3.5-Trichlor-cyclopentantrion-(1.2.4) (Bd. VII, S. 852) (HA., *B.* **21**, 2432, 2435; LANDOLT, *B.* **25**, 848); letzteres entsteht auch direkt durch freies Chlor in wäßr. Lösung (L.). Aus chloranilsaurem Silber und Chlor in CS_2 bildet sich 3.3.6.6-Tetrachlor-cyclohexantetron-(1.2.4.5) (NEF, *Am.* **12**, 481; *J. pr.* [2] **42**, 181; L.). Mit Brom in wäßr. Suspension behandelt, zerfällt Chloranilsäure in Chlordibrommethan, Oxalsäure und symm. Dichlor-tetrabrom-aceton (Bd. I, S. 659) (LEVY, JEDLICKA, *A.* **249**, 68, 79; vgl. STENHOUSE, *A. Spl.* **8**, 17). Aus chloranilsaurem Silber und trocknem Brom in CS_2 entsteht 3.6-Dichlor-3.6-dibrom-cyclohexantetron-(1.2.4.5) (Bd. VII, S. 883) (NEF, *Am.* **12**, 475; *J. pr.* [2] **42**, 174). Durch Einw. von Jod auf Chloranilsäure in alkal. Lösung entsteht Jodoform (JACKSON, TORREY, *Am.* **20**, 429). Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der Chloranilsäure mit 2 Mol.-Gew. PCl_5 entsteht Chloranil (KOCH, *Z.* **1868**, 204; GRAEBE, *A.* **146**, 32). Beim Erhitzen von Chloranilsäure mit überschüssigem PCl_5 und etwas $POCl_3$ entsteht Perchlorbenzol (G.).

$Na_2C_6O_4Cl_2 + 3\,H_2O$. Scheidet sich aus der wäßr. Lösung oberhalb 35° aus (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 510). Schwarze Krystalle, zu einem braunen Pulver zerreibbar (V.). — $Na_2C_6O_4Cl_2 + 4\,H_2O$. Scheidet sich aus, wenn man die warme wäßr. Lösung rasch auf 18° abkühlt (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 510). Dunkelrote Nadeln (HESSE, *A.* **114**, 304). Triklin (POPE, *Soc.* **61**, 585). Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$ (H.; vgl. auch STENHOUSE, *Soc.* **23**, 7; *A. Spl.* **8**, 16); wird bei 110° wasserfrei (H.). 100 Tle. Wasser lösen bei 21° 1,06 Tle. und bei 99° 6,19 Tle. wasserfreien Salzes (GRAEBE, *A.* **263**, 27). — $K_2C_6O_4Cl_2 + H_2O$. Purpurfarbene Säulen oder Prismen. Verliert erst bei 110° Wasser (ERDMANN, *J. pr.* [1] **22**, 284; GR.). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1,77 Tle. und bei 98;6° 9,25 Tle. wasserfreies Salz (GR.). — $K_2C_6O_4Cl_2 + 2\,H_2O$. Vgl. darüber: JACKSON, MC LAURIN, *Am.* **37**, 99. — $Ag_2C_6O_4Cl_2$. Roter Niederschlag, sehr wenig löslich in Wasser (ERDMANN, *A.* **48**, 317). — $BaC_6O_4Cl_2 + 3\,H_2O$. Krystallinischer, rehfarbener Niederschlag (HESSE). — Isoamylaminsalz $C_5H_{13}N + C_6H_2O_4Cl_2$. Purpurroter, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform (JACKSON, TORREY, *Am.* **20**, 418).

Verbindung von Chloranilsäure mit 3.6-Dichlor-1.2.4.5-tetraoxy-benzol, Chinhydron aus Chloranilsäure $C_{12}H_6O_8Cl_4 = C_6H_2O_4Cl_2 + C_6H_4O_4Cl_2$. *B.* Entsteht bei der Einw. von wenig schwefliger Säure auf Chloranilsäure (GRAEBE, *A.* **146**, 36). Schwarze, feine Nadeln. Wird durch Oxydationsmittel in Chloranilsäure, durch schweflige Säure in 3.6-Dichlor-1.2.4.5-tetraoxy-benzol umgewandelt.

3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4), Chloranilsäuredimethyläther $C_8H_6O_4Cl_2 = OC\!<\!\begin{matrix}CCl:C(O\cdot CH_3)\\ C(O\cdot CH_3):CCl\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus chloranilsaurem Silber und CH_3I (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **40**, 370; **43**, 260). Beim Kochen von wasserfreiem chloranilsaurem Kalium mit Dimethylsulfat (GRAEBE, *A.* **340**, 248). Beim Kochen von Chloranil mit methylalkoholischem Kali, neben 3.5-Dichlor-2.6-dimethoxy-chinon (K.; vgl. GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 239). — Dunkelgranatrote Prismen (aus Benzol). F: 141—142° (K.). Kaum flüchtig mit Wasserdampf (K.). — Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Natriummethylat zu dem Natriumsalz des 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monomethylacetals (S. 381) (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 603). Liefert mit alkoh. Ammoniak 3.6-Dichlor-2.5-diamino-chinon (K.).

3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-benzochinon-(1.4), Chloranilsäurediäthyläther $C_{10}H_{10}O_4Cl_2 = OC\!<\!\begin{matrix}CCl:C(O\cdot C_2H_5)\\ C(O\cdot C_2H_5):CCl\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Aus chloranilsaurem Silber und Äthyljodid (STENHOUSE, *A. Spl.* **8**, 16). Entsteht neben 3.5-Dichlor-2.6-diäthoxy-chinon beim Kochen von Chloranil mit alkoh. Kalilauge (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **40**, 367; **43**, 260; vgl. GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 239). — Hellrote Prismen (aus Alkohol). F: 104—105° (K.), 107° (ST.). Löslich in Äther, Benzol, CS_2, schwer in heißem Wasser (ST.).

3.6-Dichlor-2.5-diisoamyloxy-benzochinon-(1.4), Chloranilsäurediisoamyläther $C_{16}H_{22}O_4Cl_2 = OC\!<\!\begin{matrix}CCl:C(O\cdot C_5H_{11})\\ C(O\cdot C_5H_{11}):CCl\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des 3.6-Dichlor-2.5-diisoamyloxy-benzochinon-(1.4)-bis-monoisoamylacetals (S. 382) mit konz. Salzsäure (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* **18**, 9). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 53°. Wenig löslich in Alkohol.

3.6-Dichlor-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4), Chloranilsäurediphenyläther $C_{18}H_{10}O_4Cl_2 = OC\!<\!\begin{matrix}CCl:C(O\cdot C_6H_5)\\ C(O\cdot C_6H_5):CCl\end{matrix}\!>\!CO$. *B.* Man tröpfelt die wäßr. Lösung von 12 g KOH und 25 g Phenol in ein Gemisch aus 25 g feinverteiltem Chloranil und 50 ccm Wasser

und erhitzt noch $^1/_2$ Stde. lang auf dem Wasserbade (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 595). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 243°. Unlöslich in Äther, CS_2 und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in heißem Benzol, leicht in heißem Eisessig. — Mit Natriummethylat entsteht 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monomethylacetal. Beim Kochen mit Phenol, gelöst in Kalilauge, entsteht Tetraphenoxychinon. Mit Natriummalonester erfolgt in der Kälte Umsetzung zu 3.6-Dichlor-chinon-dimalonester-(2.5) $C_6O_2Cl_2[CH(CO_2\cdot C_2H_5)_2]_2$ (Syst. No. 1392). Beim Erwärmen von Chloranilsäurediphenyläther mit Anilin auf 100° erhält man 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-chinon.

3.6-Dichlor-2.5-dibenzyloxy-benzochinon-(1.4), Chloranilsäuredibenzyläther $C_{20}H_{14}O_4Cl_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}{C(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5):CCl}>CO$. *B.* Durch Eintragen von 2 g 3.6-Dichlor-2.5-diphenoxy-chinon in ein Gemisch aus 0,5 g Natrium, gelöst in 4 ccm Benzylalkohol, und 150 g absol. Äther (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* **18**, 12). — Orangefarbene Tafeln oder flache Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 142°. Unlöslich in Äther und Ligroin.

3.6-Dichlor-2.5-diacetoxy-benzochinon-(1.4), Chloranilsäurediacetat $C_{10}H_6O_6Cl_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{C(O\cdot CO\cdot CH_3):CCl}>CO$. *B.* Aus chloranilsaurem Silber (verteilt in absol. Äther) und Acetylchlorid (NEF, *Am.* **12**, 471; *J. pr.* [2] **42**, 170). — Gelbe Nadeln. F: 182,5°. Unzersetzt flüchtig.

Verbindung $C_{18}H_{18}O_8Cl_2$ =
$C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH:C(CH_3)\cdot O\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CCl}{CCl\cdot CO}>C\cdot O\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ oder
$C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CCl}{CCl\cdot CO}>C\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ s. Syst. No. 1382.

3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monomethylacetal $C_{10}H_{14}O_6Cl_2 = CH_3\cdot O\cdot (HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(O\cdot CH_3)}{C(O\cdot CH_3):CCl}>C(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 10 g 3.6-Dichlor-2.5-diphenoxy-chinon mit der Lösung von 2,5 g Natrium in 60 ccm Methylalkohol und Zersetzen des entstandenen Natriumsalzes mit verd. Schwefelsäure (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 600). Beim Behandeln von Chloranil mit 5—6 Mol.-Gew. Natriummethylat oder von 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-chinon mit 2 Mol.-Gew. Natriummethylat (J., GR.). Durch Erhitzen der Verbindung $C_{22}H_{16}O_7Cl_2$, die durch Einw. von verd. Schwefelsäure auf die Verbindung $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2^{1.4}C_6Cl_2^{3.6}(O\cdot CH_3)_4^{1.2.4.5}$ (Syst. No. 905) entsteht, mit Natriummethylatlösung (J., TORREY, *Am.* **20**, 407); analog aus der Verbindung $C_{24}H_{20}O_7Cl_2$, die aus $(C_6H_5\cdot CO\cdot O)_2^{1.4}C_6Cl_2^{3.6}(O\cdot C_2H_5)_4^{1.2.4.5}$ durch verd. Schwefelsäure entsteht (J., T.). — Amorph. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien (J., GR.). — Geht bei 195° oder glatter durch Erwärmen mit verd. Salzsäure in 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-chinon über (J., GR., *Am.* **17**, 603). — $Na_2C_{10}H_{12}O_6Cl_2 + 2CH_3\cdot OH$. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (J., GR.).

3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monoäthylacetal $C_{12}H_{18}O_6Cl_2 = C_2H_5\cdot O\cdot (HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(O\cdot CH_3)}{C(O\cdot CH_3)\cdot CCl}>C(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-chinon und Natriumäthylat; man zersetzt mit verd. Schwefelsäure (J., GR., *Am.* **17**, 606). — Amorph. Unlöslich.

3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monoäthylacetal $C_{14}H_{22}O_6Cl_2 = C_2H_5\cdot O\cdot (HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(O\cdot C_2H_5)}{C(O\cdot C_2H_5):CCl}>C(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man erwärmt kurze Zeit 40 g 3.6-Dichlor-2.5-diphenoxy-chinon mit der Lösung von 10 g Natrium in 150 ccm absol. Alkohol und zerlegt das Natriumsalz mit verd. Schwefelsäure (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 604, 633). — Amorph. Schmilzt gegen 140—143°, dabei in 3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-chinon übergehend. Unlöslich in indifferenten Mitteln. Löslich in Alkalien und beständig gegen kalte Alkalien. Säuren bewirken sofort Umwandlung in 3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-chinon. Beim Behandeln des Silbersalzes mit C_2H_5I entsteht Dichlordiäthoxychinon-bis-diäthylacetal (s. u.).

3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-benzochinon-(1.4)-bis-diäthylacetal $C_{18}H_{30}O_6Cl_2 = (C_2H_5\cdot O)_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(O\cdot C_2H_5)}{C(O\cdot C_2H_5):CCl}>C(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Entsteht neben 3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-chinon in sehr geringer Menge aus dem Silbersalze des Dichlordiäthoxychinon-bis-monoäthylacetals und C_2H_5I in der Kälte; man entfernt das Dichlordiäthoxychinon durch eine verd. Lösung von NaOH in 50%igem Alkohol (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 634). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin). F: 101—102°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Beständig gegen Alkalien. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,4) entsteht 3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-chinon.

3.6-Dichlor-2.5-diisoamyloxy-benzochinon-(1.4)-bis-monoisoamylacetal $C_{26}H_{46}O_6Cl_2 = C_5H_{11}\cdot O\cdot(HO)C<\begin{smallmatrix}CCl:C(O\cdot C_5H_{11})\\C(O\cdot C_5H_{11}):CCl\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot O\cdot C_5H_{11}$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich beim Vermischen von 4 g 3.6-Dichlor-2.5-diphenoxy-chinon mit der Lösung von 1 g Natrium in 25 ccm Isoamylalkohol (von der zunächst 15 ccm Isoamylalkohol abdestilliert wurden) aus; man fällt durch 50 ccm Alkohol und zersetzt mit verd. Säure (JACKSON, OENSLAGER, *Am.* **18**, 7). — Weiß, unlöslich in Wasser. Sehr zersetzlich. — $Na_2C_{26}H_{44}O_6Cl_2$. Nadeln. Kaum löslich in Alkohol. Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure scheidet sich 3.6-Dichlor-2.5-diisoamyloxy-chinon aus.

Diacetat des 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monomethylacetals $C_{14}H_{18}O_8Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot(CH_3\cdot O)C<\begin{smallmatrix}CCl:C(O\cdot CH_3)\\C(O\cdot CH_3):CCl\end{smallmatrix}>C(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem in Aceton suspendiertem Natriumsalz des Dichlordimethoxychinon-bis-monomethylacetals und Acetylchlorid (JACKSON, TORREY, *Am.* **20**, 421). — Weiße Prismen (aus Chloroform-Alkohol). F: 177—178°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Äther.

Diacetat des 3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monoäthylacetals $C_{18}H_{26}O_8Cl_2 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot(C_2H_5\cdot O)C<\begin{smallmatrix}CCl:C(O\cdot C_2H_5)\\C(O\cdot C_2H_5):CCl\end{smallmatrix}>C(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem in Aceton suspendiertem Natriumsalz des Dichlordiäthoxychinon-bis-monoäthylacetals und Acetylchlorid (J., T., *Am.* **20**, 422). — Platten (aus Chloroform-Alkohol). F: 120—121°. Löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monoäthylacetal-O.O-dicarbonsäure-diäthylester $C_{20}H_{30}O_{10}Cl_2 =$ $C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot(C_2H_5\cdot O)C<\begin{smallmatrix}CCl:C(O\cdot C_2H_5)\\C(O\cdot C_2H_5):CCl\end{smallmatrix}>C(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Dichlordiäthoxychinon-bis-monoäthylacetals, verteilt in absol. Alkohol, und Chlorameisensäureester (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 645). — Flache Prismen (aus Alkohol). F: 122—123°. Wenig löslich in Äther, leicht in Alkohol, $CHCl_3$ und Benzol.

3.6-Dichlor-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4)-bis-cyanimid-(1.4) $C_8H_2O_2N_4Cl_2 =$ $NC\cdot N:C<\begin{smallmatrix}CCl:C(OH)\\C(OH):CCl\end{smallmatrix}>C:N\cdot CN$. — $K_2C_8O_2N_4Cl_2 + 2H_2O$. *B.* In einer Lösung von 8,4 g Cyanamid in 150—200 ccm H_2O suspendiert man 24,6 g fein gepulvertes Chloranil und fügt 22,4 g KOH allmählich zu, während die Flüssigkeit gekocht wird (IMBERT, *C. r.* **126**, *1879*). Grünbraune Nadeln. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Chloranilsäure. — $Ag_2C_8O_2N_4Cl_2$. Brauner Niederschlag.

6-Chlor-3-brom-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4), 6-Chlor-3-brom-2.5-dioxy-chinon, Chlorbromanilsäure $C_6H_2O_4ClBr = OC<\begin{smallmatrix}CBr:C(OH)\\C(OH):CCl\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2-bromchinon durch Erhitzen mit verd. Kalilauge (LING, *Soc.* **61**, 566). Beim Behandeln von 3.5-Dichlor-2.6-dibrom-chinon (LING, *Soc.* **61**, 578), von Trichlorbromchinon (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 163) oder von Chlortribromchinon (LING, *Soc.* **51**, 785; vgl. LI., BAKER, *Soc.* **61**, 589) mit verd. Kalilauge, aus den beiden letzten Verbindungen meist in Form eines Doppelsalzes mit Chloranilsäure bezw. Bromanilsäure (LI., B.). Beim Erwärmen von 3.3.5-Trichlor-6-brom-cyclohexantrion-(1.2.4) (?) (Bd. VII, S. 854) mit konz. Sodalösung (HANTZSCH, *B.* **22**, 2829). Aus 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon und Bromwasser (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] **40**, 486). — Hellrote, glimmerartige Blättchen (aus verdünnteren, wäßr. Lösungen), dunkelrote Schüppchen (aus konzentrierteren) (LEVY, SCHULTZ, *A.* **210**, 163). Krystallisiert mit $1H_2O$ (HA.). — $Na_2C_6O_4ClBr + 4H_2O$. Dunkle Prismen (LING, *Soc.* **61**, 580). Triklin (POPE, *Soc.* **61**, 584). — $K_2C_6O_4ClBr + 2H_2O$ (LING, *Soc.* **51**, 785). — Natriumdoppelsalz von Chlorbromanilsäure und Chloranilsäure. $2Na_2C_6O_4ClBr + Na_2C_6O_4Cl_2 + 10^1/_2H_2O$. Schwarzrote Prismen (LING, BAKER, *Soc.* **61**, 592).

3.6-Dibrom-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4), 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-chinon, Bromanilsäure $C_6H_2O_4Br_2 = OC<\begin{smallmatrix}CBr:C(OH)\\C(OH):CBr\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 2.4.6-Tribromphenol mit 6 Tln. Pyroschwefelsäure auf 110—115°, neben Bromanil (SALZMANN, *B.* **20**, 1997). Beim Auflösen von Bromanil in Kalilauge (STENHOUSE, *A.* **91**, 311). Beim Kochen von 2.5-Dibrom-chinon oder Tribromchinon mit konz. Natronlauge (SARAUW, *A.* **209**, 115). Doppelverbindungen von bromanilsaurem Salz mit chlorbromanilsaurem Salz erhielten LING, BAKER (*Soc.* **61**, 591) bei der Einw. von Alkalien auf Chlortribromchinon. Doppelverbindungen von bromanilsaurem Salz mit chloranilsaurem Salz entstehen bei der Einwirkung von Alkalien

auf 3.6-Dichlor-2.5-dibrom-chinon (LING, *Soc.* **61**, 569, 574, 576; vgl. KRAUSE, *B.* **12**, 54; LEVY, *B.* **16**, 1448; **18**, 2370; HANTZSCH, SCHNITER, *B.* **20**, 2281). Bromanilsäure entsteht ferner durch Erwärmen des Natriumsalzes der 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 1490) mit konz. Bromwasserstoffsäure und darauffolgendes Eintragen von Bromwasser (HANTZSCH, *B.* **20**, 1303). — *Darst.* Rohes Bromanil (aus 10 g p-Phenylendiamin) trägt man feucht in eine auf 80° erwärmte Lösung von 20 g NaOH in 500 ccm Wasser ein, setzt nach 1—2 Stdn. 40—50 g Kochsalz hinzu und zersetzt die heiße wäßr. Lösung des abfiltrierten Natriumsalzes mit Salzsäure; Ausbeute 16 g (GRAEBE, WELTNER, *A.* **263**, 34). — Dunkelrote Nadeln oder bronzefarbene Blättchen (aus Wasser) (HANTZSCH, *B.* **20**, 1304). Monoklin (?) (LEHMANN, *B.* **20**, 1305). Krystallisiert mit Krystallwasser, das schon beim Liegen an der Luft entweicht (GRAEBE, WELTNER, *A.* **263**, 35). Krystallisiert aus Eisessig mit 2 Mol. $C_2H_4O_2$ in gelblichen Nadeln, die an der Luft rasch die Essigsäure verlieren (SALZMANN; *B.* **20**, 1998). Sublimierbar (SAL.). Löslich in Wasser und Alkohol mit Purpurfarbe, in Äther mit gelber Farbe (STENHOUSE, *A.* **91**, 312). 100 Tle. Wasser lösen bei 15,5° 0,145 Tle. und bei 99° 2,25 Tle. (GR., W.). Absorptionsspektren der Säure und ihrer Alkalisalze: FIORINI, *G.* **31** I, 35. Elektrische Leitfähigkeit: COFFETTI, *G.* **30** II, 238; FIORINI. Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzucker durch Bromanilsäure: Co. — Beim Leiten von Bromdampf durch eine gekühlte Lösung von saurem bromanilsaurem Natrium bis zur Gelbfärbung entsteht das Hydrat des 3.3.6-Tribrom-cyclohexantetrons-(1.2.4.5) (Bd. VII, S. 883) (HANTZSCH, *B.* **25**, 831; LANDOLT, *B.* **25**, 852). Aus bromanilsaurem Kalium oder Natrium in Wasser und etwa 2 Mol.-Gew. Brom bildet sich 3.3.5-Tribrom-cyclopentantrion-(1.2.4) (Bd. VII, S. 853) (NEF, *Am.* **12**, 481; *J. pr.* [2] **42**, 180; HENLE, *A.* **352**, 50; vgl. HA., *B.* **21**, 2440); aus bromanilsaurem Silber und 2 Mol.-Gew. Brom in CS_2 wird hingegen 3.3.6.6-Tetrabrom-cyclohexantetron-(1.2.4.5) gebildet (NEF, *Am.* **12**, 478; *J. pr.* [2] **42**, 178). Bromanilsäure in Wasser gibt mit 3 Tln. Brom Perbromaceton (STENHOUSE, *Soc.* **23**, 13; *A. Spl.* **8**, 21; vgl. HA., SCHNITER, *B.* **20**, 2040), Oxalsäure, Bromoform und andere Produkte (LEVY, JEDLICKA, *B.* **20**, 2321; *A.* **249**, 81 Anm. 2). — Hydrazinsalz $N_2H_4 + 2C_6H_2O_4Br_2$. *B.* Bei Einw. von Hydrazinhydrat auf Bromanilsäure (DESCOMPS, *Bl.* [3] **21**, 368). Ziegelroter Niederschlag. — $NaC_6HO_4Br_2 + 5H_2O$. Glänzende, fast schwarze Prismen. Leicht löslich in Wasser (LANDOLT, *B.* **25**, 852). — $Na_2C_6O_4Br_2 + 4H_2O$. Glänzende, schwarze Prismen (SARAUW, *A.* **209**, 115). Triklin (POPE, *Soc.* **61**, 582). 100 Tle. Wasser lösen bei 21° 2,95 Tle. wasserfreien Salzes (GRAEBE, WELTNER, *A.* **263**, 36). — $K_2C_6O_4Br_2 + 2H_2O$. Tief braunrote Nadeln; fast unlöslich in Alkohol (STENHOUSE, *A.* **91**, 311). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 5,06 Tle. wasserfreien Salzes (GR., W.). — Verbindung von bromanilsaurem Natrium mit chloranilsaurem Natrium $2Na_2C_6O_4Br_2 + Na_2C_6O_4Cl_2 + 12H_2O$. Fast schwarze Prismen (LING, *Soc.* **61**, 575). Triklin (POPE, *Soc.* **61**, 586). — Verbindung von bromanilsaurem Kalium mit chloranilsaurem Kalium $2K_2C_6O_4Br_2 + K_2C_6O_4Cl_2 + 6H_2O$. Dunkelrote Nadeln (L.). — Verbindung von bromanilsaurem Natrium mit chlorbromanilsaurem Natrium $2Na_2C_6O_4Br_2 + Na_2C_6O_4ClBr + 12H_2O$. Schwarzrote Prismen (LING, BAKER, *Soc.* **61**, 591). — Verbindung von bromanilsaurem Kalium mit chlorbromanilsaurem Kalium $2K_2C_6O_4Br_2 + K_2C_6O_4ClBr + 6H_2O$. Rote Nadeln (L., B.).

3.6-Dibrom-2.5-diäthoxy-benzochinon-(1.4), Bromanilsäurediäthyläther $C_{10}H_{10}O_4Br_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(O\cdot C_2H_5)}{C(O\cdot C_2H_5):CBr}>CO$. Vielleicht besitzt das S. 387 unter No. 5 aufgeführte Dibromdiäthoxychinon diese Konstitution.

3.6-Dibrom-2.5-diphenoxy-benzochinon-(1.4), Bromanilsäurediphenyläther $C_{18}H_{10}O_4Br_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(O\cdot C_6H_5)}{C(O\cdot C_6H_5):CBr}>CO$. *B.* Beim Erwärmen von 2 g Bromanil mit einem Gemisch aus Natriumäthylat (enthaltend 0,3 g Natrium) und 3 g Phenol in 95%igem (BENTLEY, *Am.* **20**, 480) Alkohol (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 651). — Orangerote Nadeln (aus Benzol). F: 266—267°. Leicht löslich in heißem Eisessig, sonst meist wenig löslich.

3.6-Dibrom-2.5-dimethoxy-benzochinon-(1.4)-bis-monomethylacetal $C_{10}H_{14}O_6Br_2 = CH_3\cdot O\cdot(HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(O\cdot CH_3)}{C(O\cdot CH_3):CBr}>C(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Erwärmen von 1,4 g 3.6-Dibrom-2.5-diphenoxy-chinon mit der Lösung von 0,3 g Natrium in Methylalkohol (J., GR., *Am.* **17**, 652). — Amorph. F: 178—188° (Zers.).

3.6-Dibrom-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4)-bis-cyanimid-(1.4) $C_8H_2O_2N_4Br_2 = NC\cdot N:C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(OH)}{C(OH):CBr}>C:N\cdot CN$. — Kaliumsalz $K_2C_8O_2N_4Br_2 + 2H_2O$. *B.* Entsteht, wenn 24,6 g fein gepulvertes Tetrabromchinon mit einer Lösung von 8,4 g Cyanamid in 100 ccm Wasser zum Sieden erhitzt und mit KOH versetzt werden (IMBERT, *C. r.* **126**, 529). Grüne bezw. gelbbraune Nadeln. Wird in wäßr. Lösung bei Einw. von Säuren violett, bei Zusatz von KOH grün gefärbt und durch SO_2 entfärbt. Essigester wird beim Schütteln mit der wäßr. Lösung rubinrot gefärbt. — Silbersalz. Unlöslich. — Bariumsalz. Wenig löslich.

6-Chlor-3-jod-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4), 6-Chlor-3-jod-2.5-dioxy-chinon, Chlorjodanilsäure $C_6H_2O_4ClI = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CI:C(OH)}{C(OH):CCl}>CO$. *B.* Beim Versetzen einer stark angesäuerten Lösung von 3-Chlor-2.5-dioxy-chinon mit einer Lösung der theoretischen Menge $KI + KIO_3$ (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] **40**, 487). — Rote glänzende Nadeln mit bläulichem Flächenschimmer. Verpufft bei 275°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Beim Kochen mit verd. Salzsäure erfolgt Spaltung in Chloranilsäure und Jod.

3-Nitro-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4), 3-Nitro-2.5-dioxy-chinon $C_6H_3O_6N = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NO_2):C(OH)}{C(OH)=\!=\!=CH}>CO$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. 3-Nitro-2-oxy-5-amino-benzochinon-(1.4)-imid-(1) (Syst. No. 1878) mit 10—15 Tln. 10%iger Kalilauge (NIETZKI, SCHMIDT, *B.* **22**, 1661). — Goldgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (N., SCH.). — Bei der Einw. von konz. Anilinacetatlösung auf das Kaliumsalz fällt das Anilinsalz in hellgelben Nädelchen aus; beim Erhitzen desselben mit Anilin bildet sich Nitrooxyanilinochinonanil und etwas 3-Nitro-2.5-dianilino-chinon (KEHRMANN, IDZKOWSKA, *B.* **32**, 1071). — $K_2C_6HO_6N$. Orangegelbe Nadeln (N., SCH.).

3.6-Dinitro-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4), 3.6-Dinitro-2.5-dioxy-chinon, Nitranilsäure $C_6H_2O_8N_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NO_2):C(OH)}{C(OH):C(NO_2)}>CO$. *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine mit Eis abgekühlte äther. Lösung von Hydrochinon, zuletzt unter Zusatz einiger Tropfen Wasser (NIETZKI, *B.* **10**, 2147; *A.* **215**, 138). Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Hydrochinondiacetat (NIETZKI, *B.* **16**, 2092; NIE., BENCKISER, *B.* **18**, 499). Beim Eintragen von 1 Tl. 2.6-Dinitro-hydrochinon in ein durch Eis gekühltes Gemisch aus 3 Tln. stärkster Salpetersäure und 6 Tln. Eisessig (NIE., *A.* **215**, 141). Bei der Einw. eines gekühlten Gemisches von konz. Salpetersäure und Schwefelsäure auf Oxyhydrochinon-triacetat oder auf Nitrooxyhydrochinon (THIELE, JAEGER, *B.* **34**, 2838). Beim Erwärmen von 10 g (mit Alkohol durchfeuchtetem) Chloranil mit einer konz. Lösung von 20 g Natriumnitrit (NEF, *B.* **20**, 2028; *Am.* **11**, 17). Beim Erwärmen von 3.6-Dinitro-2.5-diamino-chinon mit verd. Kalilauge (NIE., *B.* **20**, 2116). Beim Behandeln von Hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5) mit rauchender Salpetersäure (HERRMANN, *A.* **211**, 342) oder mit salpetriger Säure in Äther (LOEWY, *B.* **19**, 2385). Beim Eintragen des Natriumsalzes der 3.6-Dioxy-chinon-dicarbonsäure-(2.5) in rauchende Salpetersäure (HANTZSCH, *B.* **19**, 2399). — *Darst.* Man löst bei etwa 10° 1 Tl. Hydrochinondiacetat in 6 Tln. rauchender Salpetersäure (D: 1,48—1,5), kühlt auf —8° ab und gießt 6 Tle. auf —8° abgekühlte konz. Schwefelsäure hinzu; man läßt einige Stunden bei 0° stehen, gießt dann das Gemisch auf 12—15 Tle. Eis und filtriert den Niederschlag rasch auf einem Koliertuch ab (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **18**, 499; vgl. HENLE, *A.* **350**, 334). Man verrührt den Niederschlag mit Eis zu einem Brei, trägt in Kalilauge ein (HE.), filtriert nach 12 Stdn. das nitranilsaure Kalium ab und krystallisiert es aus kalihaltigem heißem Wasser um (NIE., *B.* **16**, 2093). Zur Abscheidung der Säure aus dem Natriumsalz trägt man 10 g des fein gepulverten Salzes (bei 150° getrocknet) in 40 ccm eiskalte Salpetersäure (D; 1,4) ein, versetzt nach einigen Stunden mit dem gleichen Vol. Eiswasser und saugt ab; die freie Säure löst man in möglichst wenig Wasser und fällt die Lösung durch $^1/_3$ des Volumens an konz. Salpetersäure bei 0° (NEF, *Am.* **11**, 18). — Wasserhaltige goldgelbe Tafeln, die bei 100° verwittern und bei 170° verpuffen, ohne zu schmelzen (NIETZKI, *A.* **215**, 139; NEF, *Am.* **11**, 18). Krystallisiert aus Essigester in gelben Prismen (NEF). Ist in trocknem Zustande monatelang haltbar (NEF). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; die wäßr. Lösung zersetzt sich bei längerem Stehen unter Bildung von HCN und Oxalsäure (NIE.). Elektrisches Leitvermögen: BARTH, *B.* **25**, 837. Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzucker durch Nitranilsäure: COFFETTI, *G.* **30** II, 237. Starke Säure; die Salze sind meist sehr schwer löslich; die freie Säure bewirkt in den Lösungen von KCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$ sofort krystallinische Niederschläge (NIE.). — Bei der Einw. von Chlor oder Brom auf das Natriumsalz der Nitranilsäure in Gegenwart von Wasser entstehen Chlorpikrin bezw. Brompikrin und Oxalsäure (LEVY, JEDLICKA, *A.* **249**, 85; NEF, *Am.* **11**, 22). Nitranilsäure wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung erst in 6-Nitro-3-amino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol und dann (unter Zusatz von überschüssigem Zinn) in 3.6-Diamino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol übergeführt (NIETZKI, *B.* **16**, 2094; NIE., BENCKISER, *B.* **18**, 500).

Salze der Nitranilsäure. $(NH_4)_2C_6O_8N_2$. Ziemlich schwer lösliche Blättchen (NIETZKI, *A.* **215**, 140). — Hydroxylaminsalz $2NH_3O + C_6H_2O_8N_2$. Dunkelgelbe Tafeln; explodiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (NEF, *Am.* **11**, 21). — $Na_2C_6O_8N_2$ (bei 140°). Dunkelrote Krystalle (NEF, *B.* **20**, 2028). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, *B.* **20**, 2029; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 145). Verpufft heftig beim Erhitzen (NEF). — $K_2C_6O_8N_2$. Hellgelbe Nadeln mit blauem Flächenschimmer (NIE., *A.* **215**, 140; NEF, *B.* **20**, 2028). Sehr schwer

löslich in kaltem Wasser, reichlich in heißem (NIE.). — Silbersalz. Gelbe Krystalle (NIE.). Wird bei 130° von Methyljodid nicht angegriffen (NEF, *Am.* **11**, 24). — $BaC_6O_8N_2$. Goldgelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser (NIE.).

Verbindung von Nitranilsäure mit Benzochinon-(1.4), Nitranilsäure-Chinon $C_{12}H_6O_{10}N_2 = C_6H_2O_8N_2 + C_6H_4O_2$. *B.* Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung von 10 g p-Benzochinon in 250 ccm Äther und 24-stdg. Stehenlassen der dunkelgrünen Flüssigkeit unter Kühlung (J. SCHMIDT, *B.* **33**, 3249). — Dunkelgelbe schiefwinklige Prismen (aus Wasser). Färbt sich von 100° an dunkel und zersetzt sich bei ca. 160° unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Alkoholen, Aceton und Essigester, sehr wenig in Chloroform und Benzol. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung intensiv blutrot. — Wird von verd. Natronlauge oder Natriumäthylatlösung in nitranilsaures Natrium und Chinon zerlegt.

2.5-Bis-äthylthio-benzochinon-(1.4), 2.5-Bis-äthylthio-chinon $C_{10}H_{12}O_2S_2$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(S\cdot C_2H_5)}{C(S\cdot C_2H_5):CH}>CO$. *B.* Man oxydiert die Lösung von 2 g Chinon und 2,3 g Äthylmercaptan in $^3/_4$ Liter Ligroin nach mehrtägigem Stehen mit einer wäßr. Lösung von 4 g Permanganat unter Kühlung (POSNER, LIPSKI, *A.* **336**, 158). — Hellrote federartige Krystalle (aus Alkohol). F: 159°.

2.5-Bis-isoamylthio-benzochinon-(1.4), 2.5-Bis-isoamylthio-chinon $C_{16}H_{24}O_2S_2$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(S\cdot C_5H_{11})}{C(S\cdot C_5H_{11}):CH}>CO$. *B.* Aus der Verbindung von Chinon mit Isoamylmercaptan $C_6H_4O_2 + 2C_5H_{11}\cdot SH$ (Bd. VII, S. 615) durch Übergießen mit kaltem Alkohol (unter Autoxydation) oder durch Oxydation mit der berechneten Menge Permanganat (P., L., *A.* **336**, 156). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 170—172°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Äther.

2.5-Bis-phenylthio-benzochinon-(1.4), 2.5-Bis-phenylthio-chinon $C_{18}H_{12}O_2S_2$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(S\cdot C_6H_5)}{C(S\cdot C_6H_5):CH}>CO$. *B.* Aus Thiophenochinon $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5\cdot SH$ (Bd. VII, S. 616) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder neben 2.6-Bis-phenylthio-chinon (S. 387) durch Autoxydation in Ligroinlösung (POSNER, *A.* **336**, 124, 127). — *Darst.* Man löst 2,5 g Chinon in 200 ccm CCl_4, versetzt mit 5,5 g Thiophenol und oxydiert nach 3 Stunden unter Kühlung mit einer Lösung von 5,3 g Kaliumpermanganat (P.). — Orangegelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 257°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Äther, sehr wenig in kaltem, leicht in siedendem Eisessig. — Wird von wäßr. Reduktionsmitteln kaum angegriffen, in siedendem Eisessig durch Zink aber leicht zu 2.5-Bis-phenylthio-hydrochinon reduziert. Mit Hydroxylamin entsteht die Verbindung $C_{54}H_{42}O_6N_2S_6$ (?) (s. u.). Liefert in Eisessig beim Kochen mit Thiophenol Tris-phenylthio-hydrochinon.

Verbindung $C_{54}H_{42}O_6N_2S_6$ (?). *B.* Aus 1 g 2.5-Bis-phenylthio-chinon in 50 ccm Eisessig beim Kochen mit 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 1 g wasserfreiem Natriumacetat (POSNER, *A.* **336**, 143). — Rotbraune Nädelchen mit blauem Oberflächenschimmer (aus Alkohol). F: 235°. — Liefert mit Essigsäureanhydrid ein bei 163° schmelzendes Acetylderivat.

2.5-Bis-benzylthio-benzochinon-(1.4), 2.5-Bis-benzylthio-chinon $C_{20}H_{16}O_2S_2$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}{C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):CH}>CO$. *B.* Aus der Verbindung von Chinon mit Benzylmercaptan $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5\cdot CH_2\cdot SH$ (Bd. VII, S. 616) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder durch Autoxydation in Ligroin (POSNER, LIPSKI, *A.* **336**, 152). — Dunkelrote Blättchen (aus Eisessig). F: 223—224°. Unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig.

4. ***Cyclohexadien-(1.4)-diol-(1.5)-dion-(3.6), 2.6-Dioxy-benzochinon-(1.4), 2.6-Dioxy-chinon*** $C_6H_4O_4 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(OH)}{CH:C(OH)}>CO$ (vgl. auch No. 1 und No. 5).

2-Oxy-6-methoxy-benzochinon-(1.4), 2-Oxy-6-methoxy-chinon $C_7H_6O_4$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(O\cdot CH_3)}{CH\!=\!=\!C(OH)}>CO$. *B.* Durch Oxydation von salzsaurem 1.5-Dioxy-3-methoxy-2-aminobenzol mit $FeCl_3$ (POLLAK, GANS, *M.* **23**, 954). — Hellbraune Krystalle. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4), 2.6-Dimethoxy-chinon $C_8H_8O_4$ = $OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(O\cdot CH_3)}{CH:C(O\cdot CH_3)}>CO$. *B.* Aus Pyrogallol-1.3-dimethyläther-2-acetat bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ und verd. Schwefelsäure in Eisessig (A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 337) oder beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) in alkoh. Lösung (GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 237). Beim Übergießen von Pyrogalloltrimethyläther mit Salpetersäure (D: 1,205) (WILL, *B.* **21**, 608).

Bei der Oxydation von Phloroglucintrimethyläther mit CrO_3 in Eisessig (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **26**, 786) oder mit $10^0/_0$iger Salpetersäure bei 50—60° (MANNICH, *Ar.* **242**, 507). Bei der Oxydation von 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-propyl-benzol (A. W. H., *B.* **8**, 67; **11**, 332). Bei der Oxydation von 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzhydrol oder von 2.4.6-Trimethoxy-benzhydrol mit Chromsäure in Eisessig (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4015, 4018). Aus Syringasäure (Syst. No. 1136) (GRAEBE, MARTZ, *A.* **340**, 221) und aus Sinapinsäure (Syst. No. 1141) (GADAMER, *B.* **30**, 2333) mit Chromsäuregemisch. Durch Oxydation des 5-Oxy-1.3-dimethoxy-2-amino-benzols mit Eisenchlorid (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 33). — *Darst.* Aus 20 g Pyrogalloltrimethyläther in 100 ccm Alkohol beim Erwärmen mit 100 ccm Salpetersäure (D: 1,2) (GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 238). — Goldglänzende Prismen (aus Eisessig). Monoklin (FOCK, *Z. Kr.* **17**, 586; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 144). F: 249° (WILL, *B.* **21**, 608; MANN.), 249—251° (WEIDEL, POLLAK), 255° (korr.) (GR., H.). Sublimiert leicht (WI.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, leicht in heißem Eisessig (WI.). Löslich in Alkali (POLLAK, GOLDSTEIN, *M.* **29**, 138). — Geht durch Reduktion in 2.5-Dioxy-1.3-dimethoxy-benzol über (A. W. H.; WI.).

2.6-Diäthoxy-benzochinon-(1.4), 2.6-Diäthoxy-chinon $C_{10}H_{12}O_4$ = $OC<\begin{matrix}CH:C(O\cdot C_2H_5)\\CH:C(O\cdot C_2H_5)\end{matrix}>CO$. *B.* Durch Oxydation des 5-Oxy-1.3-diäthoxy-2-amino-benzols mit Eisenchlorid (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 34). Bei der Nitrierung von Pyrogalloltriäthyläther in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,32), neben 5-Nitro-pyragollol-triäthyläther (POLLAK, GOLDSTEIN, *M.* **29**, 136). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124—126° (unkorr.) (P., G.). Löslich in Alkali (P., G.).

2-Methoxy-6-acetoxy-benzochinon-(1.4), 2-Methoxy-6-acetoxy-chinon $C_9H_8O_5$ = $OC<\begin{matrix}CH:C(O\cdot CO\cdot CH_3)\\CH=\!=C(O\cdot CH_3)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus 2-Oxy-6-methoxy-chinon durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (POLLAK, GANS, *M.* **23**, 955). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). Zersetzungspunkt: 275—278°.

2-Oxy-6-methoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **2-Nitroso-phloroglucin-1-methyläther** $C_7H_7O_4N = OC<\begin{matrix}CH:C(O\cdot CH_3)\\CH=\!=C(OH)\end{matrix}>C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)(OH)\cdot NO$. *B.* Aus 1 g Phloroglucinmonomethyläther, 0,85 g Amylnitrit und 0,4 g KOH in wäßr.-alkoh. Lösung (POLLAK, GANS, *M.* **23**, 949). — Dunkelrote Nadeln (aus $50^0/_0$igem Alkohol), die beim Erhitzen verpuffen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — $SnCl_2$ reduziert zu 1.5-Dioxy-3-methoxy-2-amino-benzol. — $KC_7H_6O_4N$. Gelbe Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $AgC_7H_6O_4N$. Rotbraune Nadeln. Unlöslich oder sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2.6-Dimethoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **2-Nitroso-phloroglucin-1.3-dimethyläther** $C_8H_9O_4N = OC<\begin{matrix}CH:C(O\cdot CH_3)\\CH:C(O\cdot CH_3)\end{matrix}>C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot NO$. *B.* Entsteht neben viel 3.5-Dimethoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) (S. 376) aus Phloroglucindimethyläther und Kaliumnitrit in alkoholisch-essigsaurer Lösung (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 31). — Gelbe Nadeln. F: 222° (unkorr.). Ziemlich löslich in Alkohol und Äther, löslich in siedendem Wasser.

2.6-Diäthoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1) bezw. **2-Nitroso-phloroglucin-1.3-diäthyläther** $C_{10}H_{13}O_4N = OC<\begin{matrix}CH:C(O\cdot C_2H_5)\\CH:C(O\cdot C_2H_5)\end{matrix}>C:N\cdot OH$ bezw. $HO\cdot C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2\cdot NO$. *B.* s. bei 3.5-Diäthoxy-benzochinon-(1.2)-oxim-(2) (S. 376). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder heißem Wasser). F: 192—195° (Zers.) (MOLDAUER, *M.* **17**, 467). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; löslich in Alkalien mit gelblichbrauner Farbe (M.). — Liefert bei der Reduktion mit $SnCl_2$ 5-Oxy-1.3-diäthoxy-2-amino-benzol (WEIDEL, POLLAK, *M.* **18**, 361). — $KC_{10}H_{12}O_4N + H_2O$. Blauviolette Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (M.). — $AgC_{10}H_{12}O_4N$. Grüner krystallinischer Niederschlag (M.).

2.6-Diäthoxy-benzochinon-(1.4)-oxim-(1)-äthyläther $C_{12}H_{17}O_4N$ = $OC<\begin{matrix}CH:C(O\cdot C_2H_5)\\CH:C(O\cdot C_2H_5)\end{matrix}>C:N\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen des trocknen Kaliumsalzes

des 2.6-Diäthoxy-benzochinon-(1.4)-oxims-(1) mit überschüssigem C_2H_5I und absol. Alkohol (MOLDAUER, *M.* 17, 475). — Nadeln (aus Äther). F: 117—118° (M.). Sublimiert in großen Spießen (M.). Wird von Wasser nur in der Siedehitze etwas gelöst, ist in anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich (M.). — Gibt bei der Reduktion mit $SnCl_2$ 5-Oxy-1.3-diäthoxy-2-amino-benzol (WEIDEL, POLLAK, *M.* **18**, 370).

3-Chlor-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4), 3-Chlor-2.6-dimethoxy-chinon $C_8H_7O_4Cl = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(O\cdot CH_3)}{CH:C(O\cdot CH_3)}>CO$. *B.* Aus 2.6-Dimethoxy-chinon in Chloroform bei kurzem Einleiten von Chlor (wenig mehr, als 2 Atomgewichten entspricht) (GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 243). — Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in heißem Alkohol und in Chloroform. Löslich in Natronlauge mit roter Farbe.

3.5-Dichlor-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4), 3.5-Dichlor-2.6-dimethoxy-chinon $C_8H_6O_4Cl_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(O\cdot CH_3)}{CCl:C(O\cdot CH_3)}>CO$. *B.* Aus 2.6-Dimethoxy-chinon in Chloroform bei längerem Einleiten von Chlor (GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 240). Durch Einw. von kalter methylalkoholischer Kalilauge auf Chloranil, neben 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-chinon (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **40**, 368; **43**, 260). — Rote Körner oder Prismen. F: 157—158° (K.), 159° (G., H.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Essigsäure und Benzol (K.).

3.5-Dichlor-2.6-diäthoxy-benzochinon-(1.4), 3.5-Dichlor-2.6-diäthoxy-chinon $C_{10}H_{10}O_4Cl_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl:C(O\cdot C_2H_5)}{CCl:C(O\cdot C_2H_5)}>CO$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 239. — *B.* Entsteht, wenn man 50 g Chloranil in 1 Liter 99%igem Alkohol suspendiert und unter Eiskühlung 2 Mol.-Gew. 1%ige alkoh. Kalilösung innerhalb $1^1/_2$—2 Stdn. eintröpfelt; man setzt dann $^1/_2$ Liter kochendes Wasser hinzu, filtriert kochend und krystallisiert die sich ausscheidende Verbindung dreimal aus Alkohol und dann aus Alkohol + Benzol um (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **39**, 318; **40**, 367; **43**, 260). — Granatrote Tafeln (aus siedendem Alkohol). F: 97—98° (K., *J. pr.* [2] **40**, 367). Mit Wasserdampf etwas flüchtig (K., *J. pr.* [2] **39**, 319). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, CS_2, schwer in heißem Wasser (K., *J. pr.* [2] **39**, 319). — Wird von $SnCl_2$ zu 4.6-Dichlor-2.5-dioxy-1.3-diäthoxy-benzol (F: 108—109°) reduziert (K., *J. pr.* [2] **39**, 319; **40**, 374; **43**, 261). Mit alkoh. Kalilauge bildet sich Chlordioxyäthoxychinon (Syst. No. 824) (K., *J. pr.* [2] **43**, 265). Beim Kochen von 3.5-Dichlor-2.6-diäthoxy-chinon mit Anilin entsteht 5-Chlor-2-äthoxy-3.6-dianilino-chinon (Syst. No. 1878) (K., *J. pr.* [2] **40**, 371; **43**, 261).

3.5-Dibrom-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4), 3.5-Dibrom-2.6-dimethoxy-chinon $C_8H_6O_4Br_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr:C(O\cdot CH_3)}{CBr:C(O\cdot CH_3)}>CO$. *B.* Aus 2.6-Dimethoxy-chinon und Brom (A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 332; WILL, *B.* **21**, 609). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig) oder rote Nadeln. F: 175° (H.; W.).

2.6-Bis-phenylthio-benzochinon-(1.4), 2.6-Bis-phenylthio-chinon $C_{18}H_{12}O_2S_2 = OC<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(S\cdot C_6H_5)}{CH:C(S\cdot C_6H_5)}>CO$. *B.* Bei der Autoxydation von Thiophenochinon $C_6H_4O_2 + 2C_6H_5\cdot SH$ (Bd. VII, S. 616) in Ligroin oder Alkohol, neben 2.5-Bis-phenylthio-chinon (POSNER, *A.* **336**, 127, 130). — *Darst.* Man löst 44 g Chinon in 5 Liter Ligroin, versetzt mit 22 g Thiophenol und läßt am Licht stehen, bis der schwarze Niederschlag völlig hellrot geworden ist (etwa 10 Tage); der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol gewaschen und mit $4^1/_2$ Liter Alkohol ausgekocht, wobei das 2.5-Isomere zurückbleibt (P.). — Kirschrote Nadeln (aus Alkohol). F: 203—204°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol oder Eisessig, schwer in kaltem Alkohol oder Wasser. — Wird durch Zinkstaub in siedendem Eisessig zu 2.6-Bis-phenylthio-hydrochinon reduziert. Liefert in Eisessig beim Kochen mit Thiophenol Tris-phenylthio-hydrochinon.

5. *Derivate von Dioxy-benzochinonen-(1.4)* $C_6H_4O_4 = (HO)_2C_6H_2(:O)_2$ *mit unbekannter Stellung der OH-Gruppen* (vgl. No. 3 und No. 4).

Dibromdiäthoxychinon $C_{10}H_{10}O_4Br_2 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6Br_2(:O)_2$. Zur Frage der Konstitution vgl. KEHRMANN, *J. pr.* [2] **43**, 260; GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 239. — *B.* Durch Kochen von Bromanil mit absol. Alkohol und Soda (BENTLEY, *Am.* **20**, 479). — Orangerote Prismen. Triklin (?). F: 139°. Sehr leicht löslich in Benzol und Aceton, leicht in Alkohol, löslich in Äther, Eisessig und CS_2, unlöslich in Wasser. Wird durch heiße konz. Säuren nicht angegriffen.

„Benzochinon-(1.4)-bis-thiosulfonsäure-(x.x)", „Chinon-bis-thiosulfonsäure" $C_6H_4O_8S_4 = (HO_3S\cdot S)_2C_6H_2(:O)_2$. *B.* Durch Oxydation der „β-[Hydrochinon-bis-thiosulfonsäure]" (Bd. VI, S. 1158) mit Chromsäuregemisch (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175070; *C.* **1906** II, 1466). — Kaliumsalz. Orangegelbe Nadeln.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_4$.

1. ***2.3.4-Trioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.3.4-Trioxy-benzaldehyd, Pyrogallolaldehyd*** $C_7H_6O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CHO$. *B.* Man behandelt Pyrogallol und Knallquecksilber in äther. Suspension mit HCl und zerlegt das dabei erhaltene Oxim (s. u.) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1445; D. R. P. 114195; *C.* **1900** II, 995). Man kondensiert Pyrogallol und Formanilid in absol. Äther mittels Phosphoroxychlorids, krystallisiert das ausgeschiedene salzsaure Pyrogallolaldehydanilin $(HO)_3C_6H_2\cdot CH(OH)\cdot NH\cdot C_6H_5 + HCl$ (Syst. No. 1604) aus Alkohol unter Zusatz von Kochsalzlösung um und zerlegt es durch Erwärmen mit verd. Natronlauge im Wasserstoffstrom (DIMROTH, ZOEPPRITZ, *B.* **35**, 996). — *Darst.* Eine Mischung von 15 g Pyrogallol, 15 g wasserfreier Blausäure und 80 g Benzol wird in einer Kältemischung mit HCl gesättigt und mit 40 g $AlCl_3$ versetzt; dann erwärmt man unter Einleiten von HCl noch 2—3 Stdn. auf 40°, zersetzt mit Eiswasser und destilliert mit Wasserdampf (GATTERMANN, BERCHELMANN, KÖBNER, *B.* **31**, 1768). Besser durch Sättigen der mit 2 g fein gepulvertem $ZnCl_2$ versetzten Lösung von 10 g Pyrogallol und 10 g wasserfreier Blausäure in 30 g Äther mit HCl und Zersetzung des sich ausscheidenden salzsauren Aldimids (s. u.) mit siedendem Wasser (G., K., *B.* **32**, 281; G., *A.* **357**, 344). — Nadeln (aus Wasser). F: 157—158° (G., B., K.; G.), 161—162° (SCH., B.). Zieht auf metallische Beizen (G., B., K.). — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt im Luftstrome geringe Mengen Ameisensäure ab (VOTOČEK, KRAUZ, *B.* **42**, 1603). Geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 170—180° in Daphnetindiacetat (Syst. No. 2532) über (G., K., *B.* **32**, 287). Kondensiert sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von konz. Salzsäure zu [2.3.4-Trioxy-phenyl]-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-methan (V., K.).

2.3.4-Triäthoxy-benzaldehyd $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_3C_6H_2\cdot CHO$. *B.* Beim Versetzen von 2.3.4-Triäthoxy-zimtsäure in Sodalösung mit $KMnO_4$ (W. WILL, JUNG, *B.* **17**, 1088). — Krystallmasse. F: 70°. Leicht löslich in Alkalidisulfiten.

2.3.4-Trioxy-benzaldimid $C_7H_7O_3N = (HO)_3C_6H_2\cdot CH:NH$. *B.* Durch Einleiten von HCl in die mit $ZnCl_2$ versetzte Lösung von Pyrogallol und HCN in absol. Äther und Zusatz von Natriumacetat zu der wäßr. Lösung des salzsauren Salzes (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 281). — Gelber Niederschlag. — Salzsaures Salz. Krystalle (aus Wasser + Äther). Schmilzt unscharf bei 120°.

2.3.4-Trioxy-benzaldoxim $C_7H_7O_4N = (HO)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Einleiten von HCl in eine Suspension von Pyrogallol und Knallquecksilber in Äther; man gießt auf Eiswasser und äthert das freie Oxim aus (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1445; D. R. P. 114195; *C.* **1900** II, 995). — Nadeln (aus Wasser). Bräunt sich bei 194°, zersetzt sich bei 204°. Fast unlöslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig.

2. ***2.3.5-Trioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.3.5-Trioxy-benzaldehyd*** $C_7H_6O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CHO$.

4.6-Dichlor-2.3.5-trioxy-benzaldehyd $C_7H_4O_4Cl_2 = (HO)_3C_6Cl_2\cdot CHO$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2.4-Dichlor-1-methylal-cyclohexadien-(1.4)-ol-(5)-dions-(3.6) (S. 401) bei kurzem Erhitzen mit 25 Tln. wäßr. schwefliger Säure (ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 233). — Gelbe Kryställchen (aus Eisessig). F: 192°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig, löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkali unter Braunfärbung und Zersetzung. — Mit Ferricyankalium und verd. Alkali erhält man das Kaliumsalz des 2.4-Dichlor-1-methylal-cyclohexadien-(1.4)-ol-(5)-dions-(3.6) zurück.

4.6-Dichlor-2.3.5-triacetoxy-benzaldiacetat $C_{17}H_{16}O_{10}Cl_2 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6Cl_2\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dichlortrioxybenzaldehyd (s. o.), Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (Z., B., *A.* **363**, 234). — Weiße Nädelchen (aus Benzol + Benzin). F: 143°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

3. ***2.4.5-Trioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.4.5-Trioxy-benzaldehyd, Oxyhydrochinonaldehyd*** $C_7H_6O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CHO$. *Darst.* Durch Einleiten von HCl in eine mit 2 g $ZnCl_2$ versetzte Lösung von 5 g Oxyhydrochinon und 5 ccm wasserfreier Blausäure in 20 g absol. Äther und Zerlegen des sich abscheidenden salzsauren Aldimids mit heißer, verd. Schwefelsäure (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 282). — Spießige Krystalle (aus Wasser). F: 223°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Die wäßr. Lösung gibt mit $FeCl_3$ eine

grüne, nach Zusatz von Soda rotbraune Färbung. Die gelbe Lösung in Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen grün. — Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat Äsculetindiacetat (Syst. No. 2532) (G., K., *B.* **32**, 288).

2.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd, Asarylaldehyd $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Asaron (Bd. VI, S. 1129) durch CrO_3 oder durch $KMnO_4$ (Butlerow, Rizza, Ж. **19**, 3; *B.* **20** Ref., 222; Beckstroem, *Ar.* **242**, 99; Fabinyi, Széki, *B.* **39**, 1211). Aus dem öligen Produkt, das man aus Calmusöl durch $NaHSO_3$ isolieren kann, beim Stehen an der Luft (Thoms, Beckstroem, *B.* **34**, 1023) oder rascher beim Kochen mit Wasser (Th., Be., *B.* **35**, 3188). — *Darst.* Man versetzt unter Eiskühlung eine Mischung von 5 g Oxyhydrochinontrimethyläther, 10 g Benzol und 6 ccm wasserfreier Blausäure mit 5 g fein gepulvertem $AlCl_3$, sättigt das auf 40—50° erwärmte Reaktionsgemisch mit HCl, zersetzt darauf mit Eiswasser und destilliert mit Wasserdampf (Gattermann, Eggers, *B.* **32**, 289). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 114°, fängt aber bereits bei 100° an zu sublimieren (Bu., R.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, in Äther, Benzol und Ligroin (Bu., R.). Löst sich in $NaHSO_3$ (Bu., R.). — Geht beim Erhitzen mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat auf 150° in 2.4.5-Trimethoxy-α-methyl-zimtsäure und weiter in Asaron über (G., E.). Mit Äthylmagnesiumjodid entsteht γ.δ-Bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-β-hexylen (Bd. VI, S. 1204) (Fabinyi, Széki, *B.* **39**, 1220). Bei der Einw. von Phenylmagnesiumjodid resultiert α.α′-Bis-[2.4.5-trimethoxy-phenyl]-dibenzyläther (Bd. VI, S. 1167) (F., Sz.). Weitere Reaktionen mit Organomagnesiumverbindungen: F., Sz., *B.* **39**, 1218; Sz., *C.* **1909** II, 1329.

2.4.5-Triäthoxy-benzaldehyd $C_{13}H_{18}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CHO$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung der 2.4.5-Triäthoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 102—103° oder der 2.4.5-Triäthoxy-zimtsäure vom Schmelzpunkt 144° (Syst. No. 1141) in Natronlauge mit einer verd. Lösung von $KMnO_4$, solange noch rasche Entfärbung erfolgt (W. Will, *B.* **16**, 2112). — Spießige Krystalle (aus Alkohol). F: 95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich bei gelindem Erwärmen in $NaHSO_3$. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung nach längerem Erwärmen im Wasserbade unter Spiegelbildung. Wird von kalter verd. $KMnO_4$-Lösung nicht angegriffen, geht aber beim Erwärmen damit in Triäthoxybenzoesäure über.

2.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd-diäthylacetal, Asarylaldehyd-diäthylacetal $C_{14}H_{22}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Sättigen der absolut-alkoh. Lösung von Asarylaldehyd mit HCl (Beckstroem, *Ar.* **242**, 103). — Krystalle (aus Alkohol). F: 101,5°. Leicht löslich in starkem, sehr wenig in verd. Alkohol.

2.4.5-Triacetoxy-benzaldiacetat, Oxyhydrochinonaldehyd-pentaacetat $C_{17}H_{18}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Man oxydiert 4 g 2.4.5-Triacetoxy-1-methyl-benzol, gelöst in 60 g Acetanhydrid und 10 g H_2SO_4, bei + 5° bis 10° mit 8 g CrO_3 (Thiele, Winter, *A.* **311**, 357). Aus Oxyhydrochinonaldehyd und Acetanhydrid bei Gegenwart von wenig H_2SO_4 (Th., W., *A.* **311**, 358). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 130°.

2.4.5-Trimethoxy-benzaldoxim, Asarylaldoxim $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH:N \cdot OH$. *B.* Aus Asarylaldehyd und NH_3O (Fabinyi, *Ph. Ch.* **12**, 578). Das salzsaure Salz entsteht durch Versetzen einer alkoh. Lösung von Asaron mit Isoamylnitrit und Salzsäure (F., *Ph. Ch.* **12**, 565). — Gelbliche oder rotstichig graue Blättchen (aus Wasser). F: 138,3°. — $C_{10}H_{13}O_4N + HCl$. Wird in goldgelben Krystallen beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung des Oxims erhalten. F: 155,4°. Gibt an Wasser alle Salzsäure ab. Tröpfelt man Salzsäure in ein Gemisch aus Asaron, absol. Alkohol und Isoamylnitrit, so erhält man ein Hydrochlorid, das aus Eisessig in gelblichgrünen glänzenden Pyramiden krystallisiert und bei 159,4° schmilzt. Tröpfelt man umgekehrt Isoamylnitrit in ein Gemisch aus Asaron, absol. Alkohol und konz. Salzsäure, so resultiert ein Hydrochlorid, das aus Eisessig in metallglänzenden, ziegelroten Prismen krystallisiert und bei 161,6° schmilzt. — $C_{10}H_{13}O_4N + HBr$. Gelblich-hellbraune Prismen vom Schmelzpunkt 163,7° oder bronzerote Krystalle vom Schmelzpunkt 161,9°. — $C_{10}H_{13}O_4N + H_2SO_4$. Olivengrüne Prismen vom Schmelzpunkt 143° oder zwiebelrote Krystalle vom Schmelzpunkt 146,6°.

2.4.5-Trimethoxy-benzaldoximacetat, Asarylaldoximacetat $C_{12}H_{15}O_5N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 140° (Fabinyi, *Ph. Ch.* **12**, 572).

Bis-[2.4.5-trimethoxy-benzal]-hydrazin, 2.4.5.2′.4′.5′-Hexamethoxy-benzaldazin, Asarylaldazin $C_{20}H_{24}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH:N \cdot N:CH \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. Gelbe Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer (aus Nitrobenzol). F: 263° (Gattermann, Eggers, *B.* **32**, 290).

2.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd-semicarbazon, Asarylaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_4N_3 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Nädelchen (aus Alkohol). F: 205—206° (Fabinyi, Széki, *B.* **39**, 1212).

4. ***2.4.6-Trioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 2.4.6-Trioxy-benzaldehyd, Phloroglucinaldehyd*** $C_7H_6O_4 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Sättigen einer Lösung von 2 g Phloroglucin und 2 g wasserfreier Blausäure in 15 g absol. Äther mit HCl und Erwärmen des ausfallenden salzsauren Aldimids mit Wasser und etwas verd. Schwefelsäure bis fast zum Sieden (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 280). Man behandelt Phloroglucin und Knallquecksilber in absol. Äther mit HCl und hydrolysiert das so erhältliche Oxim (s. u.) (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1446). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser), die bei 105° wasserfrei werden und sich bei höherem Erhitzen dunkel färben, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen (G., K.). Unlöslich in Benzol und Chloroform (G., K.). Die wäßr. Lösung schmeckt bitter und färbt die Haut intensiv gelbrot (G., K.). $FeCl_3$ gibt eine weinrote, gegen Soda beständige Färbung (G., K.). — Liefert mit Diazomethan 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzaldehyd (HERZIG, WENZEL, KERÉNYI, *M.* **24**, 860). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im offenen Gefäß entsteht ein Triacetyl- und ein Pentaacetylderivat des Phloroglucinaldehyds (H., W., K.). Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Druckrohr auf 160—175° erhält man 5.7-Diacetoxy-cumarin (Syst. No. 2532) (G., *A.* **357**, 345).

2.4-Dioxy-6-methoxy-benzaldehyd $C_8H_8O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)_2C_6H_2 \cdot CHO$. Zur Konstitution vgl. GATTERMANN, *A.* **357, 315**. — *B.* Durch Sättigen einer Lösung von Phloroglucinmonomethyläther und wasserfreier Blausäure in absol. Äther mit HCl und Kochen des entstandenen salzsauren Imids mit verd. Schwefelsäure (HERZIG, WENZEL, KERÉNYI, *M.* **24**, 862). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 170° (H., W., K.). — Liefert mit Diazomethan 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzaldehyd (H., W., K.).

2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzaldehyd $C_9H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CHO$. *B.* Aus Phloroglucinaldehyd und Diazomethan in äther. Suspension unter Eiskühlung, neben gefärbten Produkten (H., W., K., *M.* **24**, 861). Entsteht glatt aus 2.4-Dioxy-6-methoxy-benzaldehyd und Diazomethan (H., W., K., *M.* **24**, 863). — Plättchen. F: 70—71°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, CCl_4 und Eisessig, unlöslich in Wasser.

2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyd $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CHO$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzaldehyd in methylalkolischer Lösung mit Natriummethylat und Methyljodid (H., W., K., *M.* **24**, 863). Beim Behandeln eines Gemisches von Phloroglucintrimethyläther, wasserfreier Blausäure und $ZnCl_2$ in Benzol mit HCl und Eintragen des entstandenen Aldimids in salzsäurehaltiges Wasser (H., W., GEHRINGER, *M.* **24**, 866). — Nadeln. F: 118°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, sehr wenig in Wasser, fast unlöslich in Ligroin (H., W., G.). — Liefert, mit Malonsäure und Pyridin auf dem Wasserbade erhitzt, 2.4.6-Trimethoxy-zimtsäure (H., W., G.). Mit Aceton + Alkali entsteht 2.4.6-Trimethoxy-benzalaceton (H., W., G.). Einw. von Formaldehyd und Salzsäure liefert Methylen-bis-[trimethoxy-benzaldehyd] (H., W., G.).

2.4.6-Triacetoxy-benzaldehyd $C_{13}H_{12}O_7 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CHO$. *B.* Aus Phloroglucinaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid durch 4—5-stündiges Erhitzen, neben 2.4.6-Triacetoxy-benzaldiacetat (HERZIG, WENZEL, KERÉNYI, *M.* **24**, 865). — Plättchen. F: 122—123°.

2.4.6-Triacetoxy-benzaldiacetat, Phloroglucinaldehyd-pentaacetat $C_{17}H_{18}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phloroglucinaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid durch 4—5-stdg. Erhitzen, neben 2.4.6-Triacetoxy-benzaldehyd (H., W., K., *M.* **24**, 865). — Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 155—156°.

2.4.6-Trioxy-benzaldimid $C_7H_7O_3N = (HO)_3C_6H_2 \cdot CH{:}NH$. *B.* Das krystallinische salzsaure Salz scheidet sich beim Einleiten von HCl in eine Lösung von Phloroglucin und wasserfreier Blausäure in absol. Äther aus (GATTERMANN, KÖBNER, *B.* **32**, 280; G., *A.* **357**, 345). — Sulfat $2C_7H_7O_3N + H_2SO_4$. Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). Gegen siedendes Wasser relativ beständig. Spaltet sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Phloroglucinaldehyd und Ammoniumsulfat.

2.4.6-Trioxy-benzaldoxim $C_7H_7O_4N = (HO)_3C_6H_2 \cdot CH{:}N \cdot OH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht durch Einleiten von HCl in eine eisgekühlte Suspension von 10 g reinem Phloroglucin und 19 g trocknem Knallquecksilber in 90 ccm absol. Äther; man zersetzt das Salz durch Wasser (SCHOLL, BERTSCH, *B.* **34**, 1446). — Krystalle mit 1 H_2O (aus luftfreiem Wasser), die sich beim Aufbewahren gelb färben, bei 130° rötlich, bei höherer Temperatur dunkler werden und sich bei 195° zersetzen. Fast unlöslich in Benzol und Chloroform.

2.4.6-Trimethoxy-benzaldoxim $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CH{:}N \cdot OH$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyd durch Oximieren (HERZIG, WENZEL, GEHRINGER, *M.* **24**, 868). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 201—203°.

5. ***3.4.5-Trioxy-1¹-oxo-1-methyl-benzol, 3.4.5-Trioxy-benzaldehyd, Gallusaldehyd*** $C_7H_6O_4 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CHO$.

4-Oxy-3.5-dimethoxy-benzaldehyd, Syringaaldehyd $C_9H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CHO$. *B.* Beim Behandeln von Glykosyringaaldehyd (Syst. No. 4776) mit Emulsin oder mit verd. Schwefelsäure (KÖRNER, *G.* **18**, 215). Durch Erwärmen von Pyrogallol-1.3-dimethyläther mit $CHCl_3$ und NaOH (GRAEBE, MARTZ, *B.* **36**, 1032). — Bräunliche Krystalle. F: 111,5° (K.), 113° (korr.) (G., M.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (G., M.). — Liefert durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat Sinapinsäure (4-Oxy-3.5-dimethoxy-zimtsäure; Syst. No. 1141) und Acetylsinapinsäure (G., M.). Riecht nach Vanille (K.).

3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CHO$. *B.* Durch Oxydation des 3.4.5-Trimethoxy-benzylalkohols (Bd. VI, S. 1159) mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 in wäßr. Lösung (HEFFTER, CAPELLMANN, *B.* **38**, 3636). Neben 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure bei der Einw. von Soda + Cyankalium auf eine alkoh. Lösung des 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzils (Syst. No. 886) (H., C.). Durch Oxydieren des *a.a'*-Dioxy-3.4.5.3'.4'.5'-hexamethoxy-dibenzyls (Bd. VI, S. 1209) mit $K_2Cr_2O_7$ in essigsaurer Lösung (H., C.). Man kocht 3.4.5-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure mit Anilin und zersetzt das erhaltene Anil durch Kochen mit 25%iger Schwefelsäure (MAUTHNER, *B.* **41**, 923). Durch Behandeln von Isoelemicin (Bd. VI, S. 1130) in Benzol + wenig Wasser mit Ozon (SEMMLER, *B.* **41**, 1920). — Tafeln (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 74—75° (M.), 75° (S.), 77° (H., C.). Kp_{10}: 163—165° (S.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther (M.), schwer löslich in heißem Wasser (M.; H., C.). — Durch Oxydation mit $KMnO_4$ in heißem Wasser entsteht 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure (M.). Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung (M.).

Glykosido-syringaaldehyd, Glykosyringaaldehyd $C_{15}H_{20}O_9 = (C_6H_{11}O_5\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CHO$ s. bei Syringin, Syst. No. 4776.

3.4.5-Trimethoxy-benzaldoxim $C_{10}H_{13}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot OH$. Nadeln (aus Benzol). F: 83—84° (MAUTHNER, *B.* **41**, 2530), 82—84° (SEMMLER, *B.* **41**, 1921), 91° (HEFFTER, CAPELLMANN, *B.* **38**, 3639). Kp_{10}: 198—200° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H., C.; M.), schwer löslich in Wasser (H., C.) und heißem Benzol, unlöslich in Ligroin (M.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3.4.5-Trimethoxy-benzylamin (H., C.). — Salzsaures Salz. Nadeln (H., C.).

Bis-[3.4.5-trimethoxy-benzal]-hydrazin, 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzaldazin $C_{20}H_{24}O_6N_2 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erwärmen von 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd in Alkohol mit 50%igem wäßr. Hydrazinhydrat im Rohr auf 100° (MAUTHNER, *B.* **41**, 2530). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195—196°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd-semicarbazon $C_{11}H_{15}O_4N_3 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 218° (SEMMLER, *B.* **41**, 1920), 219—220° (MAUTHNER, *B.* **41**, 924). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Äther (M.).

6. *1-Methyl-cyclohexadien-(1.3)-diol-(2.4)-dion-(5.6), 4.6-Dioxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)* $C_7H_6O_4 = CH_3\cdot C\!\!<\!\!{CO\text{——}CO \atop C(OH)\cdot CH}\!\!>\!\!C\cdot OH$.

4.6-Dimethoxy-3-methyl-benzochinon-(1.2)-oxim-(1) bezw. 4-Nitroso-2-methyl-phloroglucin-1.5-dimethyläther $C_9H_{11}O_4N = CH_3\cdot C\!\!<\!\!{CO\cdot C(:N\cdot OH) \atop C(O\cdot CH_3)\cdot CH}\!\!>\!\!C\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot\langle\ \rangle\cdot O\cdot CH_3$ (mit HO, NO und $O\cdot CH_3$ am Ring). *B.* Man setzt zu einer auf — 6° abgekühlten Lösung von 5 g 2-Oxy-4.6-dimethoxy-1-methyl-benzol in 30 ccm Alkohol und 2,5 g Essigsäure allmählich eine Lösung von 3,2 g KNO_2 in 6 ccm Wasser (POLLAK, SOLOMONICA, *M.* **22**, 1004). — Fast schwarze Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 160° Ziemlich leicht löslich in Benzol und Alkohol, löslich in Essigester und Chloroform. — Liefert mit Natriummethylat und CH_3I in Methylalkohol 4.6-Dimethoxy-7-methyl-benzoxazol (Syst. No. 4248).

7. *1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.4)-dion-(3.6), 3.5-Dioxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.5-Dioxy-toluchinon*[1] $C_7H_6O_4 = CH_3\cdot C\!\!<\!\!{CO\text{——}CH \atop C(OH)\cdot CO}\!\!>\!\!C\cdot OH$.

---

[1]) Bezifferung des Toluchinons s. Bd. VII, S. 645.

3-Oxy-5-methoxy-toluchinon[1]) $C_8H_8O_4 = CH_3\cdot C\lessgtr^{CO—CH}_{C(OH)\cdot CO}>C\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Eisenchlorid aus 2.6-Dioxy-4-methoxy-3-amino-1-methyl-benzol (KONYA, *M.* **21**, 428) oder aus 2-Oxy-4.6-dimethoxy-3-amino-1-methyl-benzol (POLLAK, SOLOMONICA, *M.* **22**, 1008). — Ziegelrote Nadeln (aus Chloroform), die bei 160° sublimieren und bei 186° schmelzen; sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in warmem Chloroform (K.; P., S.). Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine blauviolette, mit Kalilauge eine violette Färbung (P., S.). — Wird von $SnCl_2$ zu 2.3.6-Trioxy-4-methoxy-toluol (Bd. VI, S. 1158) reduziert (K.).

3-Oxy-5-methoxy-toluchinon-oxim-(4)[1]) bezw. **4-Nitroso-2-methyl-phloroglucin-5-methyläther** $C_8H_9O_4N = CH_3\cdot C\lessgtr^{CO——CH}_{C(OH)\cdot C(:N\cdot OH)}>C\cdot O\cdot CH_3$ bezw. $CH_3\cdot C_6H(OH)_2(NO)\cdot O\cdot CH_3$ (Ring mit HO oben, HO und NO unten). *B.* Durch KNO_2 und Essigsäure aus 2.6-Dioxy-4-methoxy-1-methyl-benzol (KONYA, *M.* **21**, 424). — Violette blättrige Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 194°.

8. ***1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dioxy-toluchinon***[1]) $C_7H_6O_4 = CH_3\cdot C\lessgtr^{CO\cdot C(OH)}_{C(OH)\cdot CO}>CH$. *B.* Bei längerem Behandeln von Anilino-oxytoluchinonanil (Syst. No. 1878) mit stark verd. wäßr. Kalilösung (v. HAGEN, ZINCKE, *B.* **16**, 1562). Durch Verseifen des 3.6-Bis-methylamino-toluchinons (FICHTER, *A.* **361**, 400). — Bräunlichgelbe Blättchen. F: 177°; sehr leicht sublimierbar; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (v. H., Z.). Die Verbindungen mit Basen sind meist schwer löslich (v. H., Z.). — Die Darstellung eines Acetylderivates gelang nicht (v. H., Z.). Beim Kochen mit Eisessig, Acetanhydrid und Zinkstaub entsteht 2.3.5.6-Tetraacetoxy-toluol (FICHTER, *A.* **361**, 401). Beim Erwärmen mit salzsaurem o-Amino-phenol entsteht Oxymethylphenoxazon $C_{13}H_9O_3N$ (s. bei 2.3-Dioxy-1 oder 4-methyl-phenoxazin $C_{13}H_{11}O_3N$, Syst. No. 4251) (KEHRMANN, BÜRGIN, *B.* **29**, 2076).

5-Chlor-3.6-dioxy-toluchinon[1]) $C_7H_5O_4Cl = CH_3\cdot C\lessgtr^{CO\cdot C(OH)}_{C(OH)\cdot CO}>CCl$. *B.* Beim Behandeln von Trichlortoluchinon mit konz. Kalilauge und etwas Alkohol (KNAPP, SCHULTZ, *A.* **210**, 177; LEVY, BICKEL, *A.* **249**, 69 Anm.). — Rote, metallglänzende Nadeln (aus Wasser). Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen sublimieren (K., SCH.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (L., B.).

5.2[1]-Dichlor-3.6-dioxy-toluchinon[1]) $C_7H_4O_4Cl_2 = CH_2Cl\cdot C\lessgtr^{CO\cdot C(OH)}_{C(OH)\cdot CO}>CCl$. *B.* Durch Erwärmen von 3.5.6.2[1]-Tetrachlor-toluchinon mit verd. Kalilauge und Zersetzen des Kaliumsalzes mit verd. Schwefelsäure (BRÄUNINGER, *A.* **185**, 354). — Ziegelrotes Krystallpulver. — $K_2C_7H_2O_4Cl_2$. Rote Krystalle, die beim Erhitzen ziemlich heftig verpuffen.

5-Nitro-3.6-dioxy-toluchinon[1]), **„Tolunitranilsäure"** $C_7H_5O_6N = CH_3\cdot C\lessgtr^{CO\cdot C(OH)}_{C(OH)\cdot CO}>C\cdot NO_2$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Trichlortoluchinon und KNO_2; aus dem Salz wird durch starke Mineralsäure die Tolunitranilsäure in Freiheit gesetzt (KEHRMANN, BRASCH, *J. pr.* [2] **39**, 378). — Goldgelbe krystallwasserhaltige Nadeln. Schmilzt bei 180° unter Zersetzung. — Wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu 4-Nitro-2.3.5.6-tetraoxy-1-methyl-benzol reduziert. — $K_2C_7H_3O_6N + 3H_2O$. Gelbrote Prismen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol und in Kalilauge. — $BaC_7H_3O_6N + 4H_2O$. Fällt aus heißer verd. Lösung in dunkelbraunvioletten Blättchen nieder.

3.6-Bis-phenylthio-toluchinon[1]) $C_{19}H_{14}O_2S_2 = CH_3\cdot C\lessgtr^{CO\cdot C(S\cdot C_6H_5)}_{C(S\cdot C_6H_5)\cdot CO}>CH$. *B.* Aus Thiophenotoluchinon $C_7H_6O_2 + 2C_6H_6S$ (Bd. VII, S. 646) durch Oxydation (POSNER, *A.* **336**, 160). — *Darst.* Man löst 8 g Toluchinon in 1 Liter Ligroin, versetzt mit 14,4 g Thiophenol und oxydiert unter Kühlung mit einer Lösung von 14 g Kaliumpermanganat (P.). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Gibt mit Zinkstaub und wenig Eisessig in siedendem Alkohol 2.5-Dioxy-3.6-bis-phenylthio-1-methylbenzol.

3.6-Bis-benzylthio-toluchinon[1]) $C_{21}H_{18}O_2S_2 = CH_3\cdot C\lessgtr^{CO\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)}_{C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO}>CH$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-3.6-bis-benzylthio-1-methyl-benzol durch Oxydation mit $FeCl_3$ in alkal. Lösung (POSNER, *A.* **336**, 166). — Braunes Pulver (aus Eisessig). F: 67—68°.

[1]) Bezifferung des Toluchinons s. Bd. VII, S. 645.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_4$.

1. ***2.3.4-Trioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 4-Acetyl-pyrogallol, 4-Aceto-pyrogallol, 2.3.4-Trioxy-acetophenon, Gallacetophenon*** $C_8H_8O_4$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. Stellungsbezeichnung in den von „Gallacetophenon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

HO OH
HO·⟨4 3 2 1 5 6⟩·CO·CH_3 ω

Zur Konstitution vgl. NENCKI, *B.* **27**, 2737. — *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. Pyrogallol mit 1.5 Tln. Essigsäure und 1,5 Tln. $ZnCl_2$ auf 145—150° (NENCKI, SIEBER, *J. pr.* [2] **23**, 151, 538). Aus 10 Tln. Pyrogallol und 6,23 Tln. Acetylchlorid auf dem Wasserbade (EINHORN, HOLLANDT, *A.* **301** 107; vgl. E. FISCHER, *B.* **42**, 1020). — Nädelchen oder Blättchen (aus Wasser), die sich ineinander überführen lassen; die Nädelchen enthalten Wasser, das beim Stehen entweicht (E. F.). F: 168° (N., S.), 171° (E., H.), 173° (korr.) (E. F.). Leicht löslich in heißem Wasser (N., S.) und in Alkohol, sehr wenig in Benzol (E., H.). Färbt sich mit $FeCl_3$ schmutzig braun (E., H.). — Liefert beim Verschmelzen mit Chlorzink Anhydro-7.8-dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trioxy-phenyl]-benzopyranol (Gallacetein) (Syst. No. 2455) (BÜLOW, SCHMID, *B.* **39**, 851; vgl. N., S., *J. pr.* [2] **23**, 545). Gibt beim Kochen mit Formaldehyd in salzsaurer Lösung Methylendigallacetophenon $CH_2[C_6H(OH)_3\cdot CO\cdot CH_3]_2$ (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **27**, 246). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von HCl zu Benzaldigallacetophenon $[(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2]_2CH\cdot C_6H_5$ (BLUMSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 1482). Bei der Kondensation mit substituierten Benzaldehyden sind Substitutionsderivate des Benzalgallacetophenons $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ sowie des Benzaldigallacetophenons erhalten worden (RUPE, LEONTJEFF, *C.* **1898** II, 1043; R., VEIT, *C.* **1906** I, 1417). Färbt auf Tonerde oder Zinnbeizen grünstichig gelb, auf Chrombeize braungelb und auf Eisenbeize schwarz (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 50238; *Frdl.* **2**, 484). — Findet unter dem Namen Alizaringelb C Verwendung als Baumwollfarbstoff (vgl. *Schultz, Tab.* No. 769). — $NaC_8H_7O_4 + H_2O$. Hellgelbe Blättchen oder Würfel (aus Wasser) (PERKIN, WILSON, *Soc.* **83**, 130). — $KC_{24}H_{23}O_{12}$. *B.* Durch tropfenweisen Zusatz von alkoh. Kaliumacetatlösung zu einer siedenden gesättigten Lösung von Gallacetophenon in Alkohol oder durch Auflösen von Gallacetophenon in siedender wäßr. Kaliumacetatlösung (P., W.). Farblose Nadeln oder Blättchen. — $KC_8H_7O_4 + H_2O$. *B.* Durch Fällen einer alkoh. Gallacetophenonlösung mit alkoh. Kali (N., S., *J. pr.* [2] **23**, 539). Durch raschen Zusatz von 20 ccm gesättigter alkoh. Kaliumacetatlösung zu einer siedenden Lösung von 2 g Gallacetophenon in 20 ccm Alkohol (P., W.). Hellgelbe Nadeln, schwer löslich in Alkohol, löslich in siedendem Wasser (P., W.) — $BaC_{48}H_{46}O_{24}$. Farblose Nadeln. Wird bei 160° langsam zersetzt (P., W.). — $BaC_{16}H_{14}O_8$. Hellgelbe Nadeln, schwer löslich in Wasser (P., W.). — Dimethylaminsalz. F: 156° (BAYER & Co., D. R. P. 141101; *C.* **1903** I, 1058).

Verbindung von Gallacetophenon mit Pikrinsäure $2C_8H_8O_4 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 133° (GÖDIKE, *B.* **26**, 3046).

2.4-Dioxy-3-methoxy-acetophenon oder 2.3-Dioxy-4-methoxy-acetophenon, Gallacetophenon-3 oder 4-methyläther $C_9H_{10}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Gallacetophenonkalium $KC_8H_7O_4$ und Methyljodid in siedendem Methylalkohol (PERKIN, WILSON, *Soc.* **83**, 131). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 132—133°. Leicht löslich in siedendem Wasser; krystallisiert daraus mit 1 H_2O in farblosen Krystallen. Löslich in Alkali mit gelber Farbe. — Liefert mit CH_3I und KOH in Methylalkohol 2-Oxy-3.4-dimethoxy-acetophenon.

2-Oxy-3.4-dimethoxy-acetophenon, Gallacetophenon-3.4-dimethyläther $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Gallacetophenon, CH_3I und Natriumäthylat (A. G. PERKIN, *Soc.* **67**, 997). Aus dem Gallacetophenonmonomethyläther (s. o.), Methyljodid und methylalkoholischem KOH bei 100° (A. G. P., WILSON, *Soc.* **83**, 132). Aus Pyrogalloltrimethyläther in CS_2 mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ (W. H. PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1654). Bei mehrstündigem Kochen des 7.8-Dimethoxy-flavons (O = 1) mit konz. Natriumalkoholatlösung (WOKER, v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **36**, 4240). — *Darst.* Durch langsames Zufügen von 30 ccm Dimethylsulfat zu einer heißen Lösung von 20 g Gallacetophenon in 50 g 40°/₀iger Kalilauge; nach Ablauf der Reaktion werden noch 12 g 40°/₀ige Kalilauge und 7 ccm Dimethylsulfat hinzugegeben (DAVID, v. KOSTANECKI, *B.* **36**, 127). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 77—78° (A. G. P.). Löslich in verd. Alkalien (W. H. P., WEI.). — Mit Benzaldehyd und Kalilauge entstehen 2-Oxy-3.4-dimethoxy-ω-benzal-acetophenon und 7.8-Dimethoxy-flavanon (O = 1) (WO., v. K., T.). Liefert in alkoh.-alkal. Lösung mit Cuminol 2-Oxy-3.4-dimethoxy-ω-cuminal-acetophenon (v. K., *B.* **40**, 3673), mit Anisaldehyd 2-Oxy-3.4-dimethoxy-ω-anisal-acetophenon (v. K., SCHREIBER, *B.* **38**, 2749).

2.3.4-Trimethoxy-acetophenon, Gallacetophenon-trimethyläther $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Gallacetophenon und Dimethylsulfat in wäßr.-alkal. Lösung (BLUMBERG, v. KOSTANECKI, *B.* **36**, 2191; BÜLOW, SCHMID, *B.* **39**, 217). — Liefert mit Essigester und Natrium 2.3.4-Trimethoxy-benzoylaceton (BL., v. K.; BÜ., SCH.).

2.4-Dioxy-3-äthoxy-acetophenon oder 2.3-Dioxy-4-äthoxy-acetophenon, Gallacetophenon-3 oder 4-äthyläther $C_{10}H_{12}O_4 = (C_2H_5\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Gallacetophenonkalium $KC_8H_7O_4$ und Äthyljodid in siedendem Alkohol (PERKIN, WILSON, *Soc.* **83**, 132). — Hellgelbe Nadeln. F: 102°.

4-Methoxy-2.3-diacetoxy-acetophenon oder 3-Methoxy-2.4-diacetoxy-acetophenon, Gallacetophenon-3 oder 4-methyläther-diacetat $C_{13}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Gallacetophenonmonomethyläther (S. 393) durch Acetylierung (P., W., *Soc.* **83**, 132). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 146—148°.

2.3.4-Triacetoxy-acetophenon, Gallacetophenon-triacetat $C_{14}H_{14}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *Darst.* Man kocht $^1/_2$ Minute 1 Tl. Gallacetophenon, gelöst in der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid, mit 1 Tl. wasserfreiem Natriumacetat (LÖWY, *B.* **30**, 1465; vgl. CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **6**, 159). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 83° (L.), 85° (C.). Leicht löslich (L.).

2.3.4-Trioxy-acetophenon-oxim, Gallacetophenon-oxim $C_8H_9O_4N = (HO)_3C_6H_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. Nadeln (aus Toluol). F: 162—163° (PERKIN, *Soc.* **67**, 997).

Acetat $C_{10}H_{11}O_5N = (HO)_3C_6H_2\cdot C(CH_3):N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$ oder $(CH_3\cdot CO\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot C(CH_3):N\cdot OH$. *B.* Beim Aufkochen des Oxims mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **67**, 998). — Nadeln (aus Essigsäure). Schmilzt bei 165° unter Zersetzung.

2.3.4-Trioxy-acetophenon-semicarbazon, Gallacetophenon-semicarbazon $C_9H_{11}O_4N_3 = (HO)_3C_6H_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Hellgelbes Pulver (aus Alkohol), das aus mikroskopischen Prismen oder würfelähnlichen Formen besteht. Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 225° zu einer trüben roten Flüssigkeit, die sich bei höherer Temperatur zersetzt; ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser unter langsamer Zersetzung, schwer in heißem Aceton, Essigester, fast unlöslich in Äther, Benzol, Petroläther (E. FISCHER, *B.* **42**, 1019).

ω-Chlor-2.3.4-trioxy-acetophenon, ω-Chlor-gallacetophenon $C_8H_7O_4Cl = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 40 g Chloressigsäure mit 50 g Pyrogallol und 40 g $POCl_3$ auf dem Wasserbade (NENCKI, *M.* **25**, 122; v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 857). — Nadeln. F: 167—168° (N.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (N.). — Beim Kochen mit $CaCO_3$ + Wasser entsteht 6.7-Dioxy-cumaranon-(3) (O = 1) (Anhydroglykopyrogallol; Syst. No. 2419) (N.; v. H. Nachf.). Bei der Einw. von $5^0/_0$iger Kalilauge oder von Barytwasser im Wasserstoffstrom entstehen Gallacetophenon und Anhydroglykopyrogallol (BRUHNS, *B.* **34**, 98). Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von Kalilauge liefert 6.7-Dioxy-2-benzal-cumaranon-(3) (Syst. No. 2536) (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 879; KESSELKAUL, v. KOSTANECKI, *B.* **29**, 1888; WOKER, v. K., TAMBOR, *B.* **36**, 4235; CASSELLA & Co., D. R. P. 89602; *Frdl.* **4**, 362).

ω.ω-Dichlor-2.3.4-trioxy-acetophenon, ω.ω-Dichlor-gallacetophenon $C_8H_6O_4Cl_2 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CHCl_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Pyrogallol mit je $1^1/_2$ Tln. Dichloressigsäure und $ZnCl_2$ (BRUHNS, *B.* **34**, 94). — Mikroskopische Säulen (aus Wasser). F: 165° bis 166°. Leicht löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Chloroform. Die alkal. Lösungen färben sich bald dunkel. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung olivengrün, auf Zusatz von Soda bräunlich. Färbt Eisenbeizen grauschwarz bis schwarz, Tonerde gelb, Chromoxyd grünlich. Die Lösung in kalter, konz. Schwefelsäure wird von Salpetersäure violettrot gefärbt.

ω-Brom-2.3.4-trioxy-acetophenon, ω-Brom-gallacetophenon $C_8H_7O_4Br = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Pyrogallol und Bromessigsäure bei Gegenwart von $POCl_3$ (v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 71312; *Frdl.* **3**, 858). — F: 158—159°.

Triacetat $C_{14}H_{13}O_7Br = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2Br$. *B.* Aus Gallacetophenontriacetat und der berechneten Menge Brom (LÖWY, *B.* **30**, 1466). — Krystalle (aus Alkohol). F: 103°.

2. ***2.4.6-Trioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Methyl-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2-Acetyl-phloroglucin, 2-Aceto-phloroglucin, 2.4.6-Trioxy-acetophenon, Phloracetophenon*** $C_8H_8O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. Stellungsbezeichnung in den von „Phloracetophenon" abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel.

[Formel: Benzolring mit OH oben (an 2), HO· an 4, ·CO·CH₃ (ω) an 1, OH unten (an 6); Ringpositionen 1–6]

2-Oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon, Phloracetophenon-2.4-dimethyläther $C_{10}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *V.* Im äther. Öle von Blumea balsamifera D.C. (Ngaicampheröl) (JONAS, bei SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1909**, S. 150; *C.* **1909** I, 1566). — *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen von Phloracetophenontrimethyläther mit dem gleichen Gewicht $AlCl_3$ auf 110° (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 2262; vgl. FRIEDLÄNDER, SCHNELL, *B.* **30**,

2152; TUTIN, CATON, *Soc.* **97**, 2065). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 85—88° (F., SCH.), 82—83° (JONAS; v. K., TA.), 80° (TU., C.). Löslich in Alkali (F., SCH.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief violett gefärbt (F., SCH.). — Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natronlauge zu 2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-benzal-acetophenon (v. K., TA., EMILEWICZ, *B.* **32**, 2263); analoge Verbindungen entstehen mit Piperonal (v. K., TA., HERSTEIN, *B.* **32**, 2266), Anisaldehyd, Veratrumaldehyd und 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd (v. K., TA., *B.* **37**, 792). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Bromessigsäureäthylester und 2 At.-Gew. Natrium 4.6-Dimethoxy-3-methyl-cumaron-carbonsäure-(2)-äthylester (O = 1) (Syst. No. 2615) (v. K., TA., *B.* **42**, 909).

2.4.6-Trimethoxy-acetophenon, Phloracetophenon-trimethyläther $C_{11}H_{14}O_4$ = $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalze des Phloracetophenondimethyläthers durch Kochen mit Methyljodid in alkoh. Lösung (JONAS, bei SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1909**, S. 151). — *Darst.* Durch allmähliches Eintragen von 8 g sublimiertem $FeCl_3$ in eine Lösung von 5 g Phloroglucintrimethyläther und 6 g Acetylchlorid in 25 g CS_2 (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 2261; vgl. TUTIN, CATON, *Soc.* **97**, 2064). — Gestreifte Prismen oder Säulen (aus Alkohol und Äther). F: 100° (v. K., TA.), 103° (JON.). Unlöslich in Wasser (FRIEDLÄNDER, SCHNELL, *B.* **30**, 2152). — Wird durch $KMnO_4$ zu 2.4.6-Trimethoxy-phenylglyoxylsäure oxydiert (JON.). Gibt mit Essigsäureäthylester und Natrium 2.4.6-Trimethoxy-benzoylaceton (v. K., JOCHUM, *B.* **37**, 2100). Liefert mit Veratrumaldehyd in Äther in Gegenwart von Natrium 2.4.6-Trimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon (TU., C., *Soc.* **97**, 2067).

2-Oxy-4.6-diäthoxy-acetophenon, Phloracetophenon-2.4-diäthyläther $C_{12}H_{16}O_4$ = $(C_2H_5\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Phloracetophenontriäthyläthers mit $AlCl_3$ auf 110° (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 2263). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85°.

2.4.6-Triäthoxy-acetophenon, Phloracetophenon-triäthyläther $C_{14}H_{20}O_4$ = $(C_2H_5\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Phloroglucintriäthyläther und Acetylchlorid in CS_2 bei Gegenwart von sublimiertem $FeCl_3$ (v. K., T., *B.* **32**, 2262). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 75°.

2.4-Dimethoxy-6-acetoxy-acetophenon, Phloracetophenon-4.6-dimethyläther-2-acetat $C_{12}H_{14}O_5$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Phloracetophenondimethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. K., T., *B.* **32**, 2262). — Gestreifte Prismen (aus Alkohol). F: 107° (v. K., T.), 106—107° (JONAS, bei SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1909**, S. 150).

2-Oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon-oxim, Phloracetophenon-2.4-dimethyläther-oxim $C_{10}H_{13}O_4N$ = $(CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot C(CH_3){:}N\cdot OH$. *B.* Aus Phloracetophenondimethyläther durch Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und alkoh. Kali (JONAS, bei SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1909**, S. 151). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 108—110°. Wird durch $FeCl_3$ dunkelrot gefärbt.

ω-Chlor-2-oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon, ω-Chlor-phloracetophenon-2.4-dimethyläther $C_{10}H_{11}O_4Cl$ = $(CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Aus Phloroglucintrimethyläther, Chloracetylchlorid und $AlCl_3$ in Ligroinlösung, neben anderen Produkten (FRIEDLÄNDER, SCHNELL, *B.* **30**, 2153). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142—144°; schwer löslich in Alkohol; die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ intensiv violett gefärbt (F., SCH.). — Wird von verd. Natronlauge in 4.6-Dimethoxy-cumaranon-(3) (O = 1) übergeführt (F., SCH.). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Natronlauge zu 4.6-Dimethoxy-2-benzal-cumaranon-(3) (F., SCH.; v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 2265).

x-Brom-2-oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon, x-Brom-phloracetophenon-2.4-dimethyläther $C_{10}H_{11}O_4Br$ = $C_8H_4OBr(OH)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phloracetophenondimethyläther und Brom in Chloroformlösung (JONAS, bei SCHIMMEL & Co., Bericht vom April **1909**, S. 151). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 187°.

3. ***2.4.1²-Trioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Oxymethyl-[2.4-dioxy-phenyl]-keton, 4-Glykoloyl-resorcin, 2.4.ω-Trioxy-acetophenon, Fisetol*** $C_8H_8O_4$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

2-Oxy-4.ω-dimethoxy-acetophenon, Fisetoldimethyläther $C_{10}H_{12}O_4$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HERZIG, v. SMOLUCHOWSKI, *M.* **14**, 40; H., *M.* **20**, 464; v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2304. — *B.* Entsteht neben 3.4-Dimethoxy-benzoesäure beim Kochen von 1 Tl. Fisetintetramethyläther (Syst. No. 2568) mit 10 Tln. alkoh. Kali (HERZIG, *M.* **12**, 187). Durch Kochen von 3.7-Dimethoxy-chromon (O = 1) (Syst. No. 2532) mit Natriumäthylat in Alkohol, neben Ameisensäure (FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **32**, 1026). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66—68° (H., *M.* **12**, 187).

2.4.ω-Trimethoxy-acetophenon, Fisetoltrimethyläther $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-4.ω-dimethoxy-acetophenon mit KOH und CH_3I (HERZIG, *M.* **12**, 187). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 62—63° (H.; FEUERSTEIN, v. KOSTANECKI, *B.* **32**, 1027).

4.ω-Dimethoxy-2-äthoxy-acetophenon, Fisetol-dimethyläther-äthyläther $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)(C_2H_5\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-4.ω-dimethoxy-acetophenon durch Äthylierung (H., *M.* **12**, 188). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60—62° (H.), 67—68° (F., v. K., *B.* **32**, 1026).

2-Oxy-4.ω-diäthoxy-acetophenon, Fisetoldiäthyläther $C_{12}H_{16}O_4 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1 Tl. Fisetintetraäthyläther und 10 Tln. alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade, neben 3.4-Diäthoxy-benzoesäure (Syst. No. 1105) (HERZIG, *M.* **12**, 183). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 42—44°; sehr leicht löslich in Alkohol (H., *M.* **12**, 184). — Bei der Oxydation durch alkal. $KMnO_4$-Lösung entstehen 2-Oxy-4-äthoxy-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1432) und 2-Oxy-4-äthoxy-benzoesäure (HERZIG, v. SMOLUCHOWSKI, *M.* **14**, 42; vgl. v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **28**, 2309).

2.4.ω-Triäthoxy-acetophenon, Fisetoltriäthyläther $C_{14}H_{20}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-4.ω-diäthoxy-acetophenon, C_2H_5I und KOH (H., *M.* **12**, 185). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66—68°.

2.4-Dimethoxy-ω-phenoxy-acetophenon, Fisetol-dimethyläther-phenyläther $C_{16}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Resorcindimethyläther, Phenoxyessigsäurechlorid und $AlCl_3$ (STOERMER, ATENSTÄDT, *B.* **35**, 3565). — Drusen. F: 118,5°. Kp_{18}: 260—264°.

2-Oxy-4.ω-diäthoxy-acetophenon-oxim, Fisetol-diäthyläther-oxim $C_{12}H_{17}O_4N = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-4.ω-diäthoxy-acetophenon in 50%igem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und K_2CO_3 (HERZIG, v. SMOLUCHOWSKI, *M.* **14**, 41). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105—107°.

4. ***3.4.1²-Trioxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Oxymethyl-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, 4-Glykoloyl-brenzcatechin, 3.4.ω-Trioxy-acetophenon*** $C_8H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Aus seinem Triacetat (s. u.) durch Erwärmen mit alkoh. Natronlauge (VOSWINCKEL, *B.* **42**, 4651). — Krystalle (aus Wasser). F: 195°.

3.4.ω-Triacetoxy-acetophenon $C_{14}H_{14}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon (S. 273) mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (V., *B.* **42**, 4651). — Rhombenförmige Blättchen (aus Eisessig + Wasser). F: 94°.

3.4-Dioxy-ω-rhodan-acetophenon, 4-Rhodanacetyl-brenzcatechin, Thiocyansäure-[3.4-dioxy-phenacyl]-ester $C_9H_7O_3NS = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Man erhitzt 20 g ω-Chlor-3.4-dioxy-acetophenon, gelöst in 600 ccm Wasser, mit 80 g Ammoniumrhodanid zum Sieden (DZIERZGOWSKI, *B.* **27**, 1987). — Prismen. F: 147—150°. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, weniger in Benzol, Chloroform, Äther.

5. ***3.4.5-Trioxy-1²-oxo-1-äthyl-benzol, 3.4.5-Trioxy-phenylacetaldehyd*** $C_8H_8O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CHO$.

3.4.5-Trimethoxy-phenylacetaldehyd $C_{11}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CHO$. *B.* Bei der Oxydation von Elemicin (Bd. VI, S. 1131) mit Ozon, neben 3.4.5-Trimethoxy-phenylessigsäure (SEMMLER, *B.* **41**, 1919). — Kp_{10}: 162—165°. — Das Semicarbazon schmilzt bei 188°.

6. ***2.4.6-Trioxy-1¹-oxo-1.3-dimethyl-benzol, 2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzaldehyd, 2.4.6-Trioxy-m-toluylaldehyd*** $C_8H_8O_4 = (HO)_3C_6H(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Das salzsaure Aldimid entsteht aus 2-Methyl-phloroglucin, wasserfreier Blausäure und Chlorwasserstoff in Äther; man erhitzt dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von SO_2 (HERZIG, WENZEL, KERÉNYI, *M.* **24**, 876). — Krystalle mit $^1/_2$ H_2O (aus Wasser), das bei 100° entweicht. Zersetzt sich bei 130°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Eisessig, schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin und Chloroform.

2.4.6-Triacetoxy-3-methyl-benzaldiacetat $C_{18}H_{20}O_{10} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H(CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., W., K., *M.* **24**, 878). — Blättchen (aus Alkohol). F: 144—145°.

2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzaldoxim $C_8H_9O_4N = (HO)_3C_6H(CH_3)\cdot CH:N\cdot OH$. Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich von 140° an, ist bei 170° geschmolzen (H., W., K., *M.* **24**, 877).

7. ***1.3-Dimethyl-cyclohexadien-(3.6)-diol-(4.6)-dion-(2.5), 3.5-Dioxy-2.6-dimethyl-benzochinon-(1.4), 3.5-Dioxy-m-xylochinon***[1] $C_8H_8O_4$ = $OC<\substack{C(OH):C(CH_3)\\C(OH):C(CH_3)}>CO$. *B.* Durch Oxydation von salzsaurem 2.4.6-Trioxy-5-amino-1.3-dimethyl-benzol mit Eisenchlorid in Wasser bei 80° (BRUNNMAYR, *M.* **21**, 9). — Rote Blättchen. Schmilzt bei 167° (unkorr.) unter Sublimation. Löslich in Äther und Alkohol, leicht löslich in siedendem Benzol. Löst sich in Alkali mit blauvioletter Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Tetraoxy-m-xylol (Bd. VI, S. 1159).

3-Oxy-5-methoxy-m-xylochinon $C_9H_{10}O_4$ = $OC<\substack{C(O\cdot CH_3):C(CH_3)\\C(OH)\!=\!=\!C(CH_3)}>CO$. *B.* Aus salzsaurem 2.4-Dioxy-6-methoxy-5-amino-1.3-dimethyl-benzol durch Eisenchlorid (BOSSE, *M.* **21**, 1027). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 116,5° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Essigester. — Liefert mit Zinnchlorür und Salzsäure Trioxy-methoxy-m-xylol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure blaue, mit Kalilauge violette Farbreaktion.

3.5-Dioxy-m-xylochinon-oxim-(4) bezw. **6-Nitroso-2.4-dimethyl-phloroglucin** $C_8H_9O_4N$ = $HO\cdot N:C<\substack{C(OH):C(CH_3)\\C(OH):C(CH_3)}>CO$ bezw. $ON\cdot C_6(OH)_3(CH_3)_2$ (Ring mit HO, CH_3 oben; HO, CH_3 unten; ·OH). *B.* Aus 2.4.6-Trioxy-1.3-dimethyl-benzol und konzentrierter, mit salpetriger Säure gesättigter Salpetersäure in Äther bei —5° (BRUNNMAYR, *M.* **21**, 3). — Orangerote Blättchen. F: 158° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, ziemlich in siedendem Benzol, unlöslich in kaltem Wasser. Gibt mit konz. Salzsäure eine intensiv violette Lösung. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2.4.6-Trioxy-5-amino-1.3-dimethyl-benzol (Syst. No. 1870). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion nicht.

3-Oxy-5-methoxy-m-xylochinon-oxim-(4) bezw. **6-Nitroso-2.4-dimethyl-phloroglucin-1-methyläther** $C_9H_{11}O_4N$ = $HO\cdot N:C<\substack{C(O\cdot CH_3):C(CH_3)\\C(OH)\!=\!=\!C(CH_3)}>CO$ bezw. $ON\cdot$ (Ring mit $CH_3\cdot O$, CH_3 oben; HO, CH_3 unten) $\cdot OH$. *B.* Aus dem 2.4-Dioxy-6-methoxy-1.3-dimethyl-benzol durch Amylnitrit und KOH (BOSSE, *M.* **21**, 1024). — F: 166,5° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, schwer in heißem Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2.4-Dioxy-6-methoxy-5-amino-1.3-dimethyl-benzol. — $NaC_9H_{10}O_4N$. Rubinrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_9H_{10}O_4N$. Rotbrauner Niederschlag.

3-Oxy-5-methoxy-m-xylochinon-oxim-(4)-methyläther $C_{10}H_{13}O_4N$ = $CH_3\cdot O\cdot N:C<\substack{C(O\cdot CH_3):C(CH_3)\\C(OH)\!=\!=\!C(CH_3)}>CO$. *B.* Durch Methyljodid aus dem Silbersalz des 3-Oxy-5-methoxy-m-xylochinon-oxims-(4) (B., *M.* **21**, 1031). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 140° (unkorr.).

8. ***1.4-Dimethyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-dimethyl-benzochinon-(1.4), eso-Dioxy-p-xylochinon, Dioxy-phloron*** $C_8H_8O_4$ = $OC<\substack{C(OH):C(CH_3)\\C(CH_3):C(OH)}>CO$. *B.* In geringer Menge aus Propionsäureester und Oxalsäureester in Äther bei Gegenwart von Natrium, neben Methyloxalessigester (FICHTER, WILLMANN, *B.* **37**, 2388). Durch Kochen von eso-Bis-methylamino-p-xylochinon mit 33%iger Schwefelsäure (F., W.). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). Schmilzt bei 245° (im zugeschmolzenen Röhrchen); löslich in Äther, die Lösung in Alkalien und konz. Schwefelsäure ist blauviolett; färbt Beizen nur schwach an (F., W.). — Liefert beim Kochen mit wäßr. Natronlauge die beiden α-Methyl-α'-äthyl-bernsteinsäuren (Bd. II, S. 679, 680) (F., *A.* **361**, 385).

eso-Diacetoxy-p-xylochinon $C_{12}H_{12}O_6$ = $OC<\substack{C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(CH_3)\\C(CH_3):C(O\cdot CO\cdot CH_3)}>CO$. *B.* Aus Dioxyxylochinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FICHTER, *A.* **361**, 378). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146,5°.

---

[1]) Bezifferung des m-Xylochinons s. Bd. VII, S. 657.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_4$.

1. ***2.3.4-Trioxy-1¹-oxo-1-propyl-benzol, Äthyl-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.3.4-trioxy-phenyl]-propan, 4-Propionyl-pyrogallol, 2.3.4-Trioxy-propiophenon*** $C_9H_{10}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Propionsäure (Propionylchlorid, Propionsäureanhydrid) durch Erhitzen in Gegenwart eines Kondensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 42149, 50451; *Frdl.* **2**, **482**, 483). — Gelbliche Nadeln. F (der bei 75° getrockneten Substanz): 127°. Färbt Tonerdebeize grünlich gelb.

2. ***2.4.5-Trioxy-1²-oxo-1-propyl-benzol, Methyl-[2.4.5-trioxy-benzyl]-keton, β-Oxo-α-[2.4.5-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.5-Trioxy-phenylaceton*** $C_9H_{10}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Methyl-[2.4.5-trimethoxy-benzyl]-keton, 2.4.5-Trimethoxy-phenylaceton $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$ [1]). *B.* Aus 50 g Asaron (Bd. VI, S. 1129) in 80 ccm Benzol durch 153 g Mercuriacetat in 612 ccm Wasser (CIRELLI, BALBIANO, *G.* **36** I, 283). — Krystallaggregate. F: 47—48°. Kp_{15}: 174°. Löslich in Alkohol und Benzol. Zeigt die ANGELI-RIMINIsche Reaktion.

Methyl-[2.4.5-trimethoxy-benzyl]-keton-semicarbazon $C_{13}H_{19}O_4N_3 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot C(CH_3):N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 157—158° (C., B., *G.* **36** I, 284).

3. ***2.4.5-Trioxy-1²-oxo-1-isopropyl-benzol, α-Oxo-β-[2.4.5-trioxy-phenyl]-propan, α-[2.4.5-Trioxy-phenyl]-propionaldehyd, 2.4.5-Trioxy-hydratropaaldehyd*** $C_9H_{10}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$.

α-[2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-propionaldehyd $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH(CH_3)\cdot CHO$. *B.* Durch Behandeln von Asaron in gekühltem Alkohol mit Jod und HgO (SZÉKI, *B.* **39**, 2421). — Öl. Kp: 275°.

4. ***2.4.6-Trioxy-1¹-oxo-1.3.5-trimethyl-benzol, 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd, 2.4.6-Trioxy-mesitylenaldehyd*** $C_9H_{10}O_4 = (HO)_3C_6(CH_3)_2\cdot CHO$. *B.* Man sättigt eine äther. Lösung von 2.4-Dimethyl-phloroglucin und wasserfreier Blausäure mit HCl und zerlegt das entstehende Aldimid durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (HERZIG, WENZEL, KERÉNYI, *M.* **24**, 878). — Krystalle (aus Essigester). F: 190° (Zers.)

I. $OC{<}^{C(CH_3)_2\cdot CO}_{C(CH_3)_2\cdot CO}{>}CH\cdot CH{=}C{<}^{CO\cdot C(CH_3)_2}_{CO\cdot C(CH_3)_2}{>}CO$

II. [Strukturformel: OH, OH, CH_3, CH_3, CH, O, O=, $\cdot OH$, CH_3, CH_3]

(H., W., K.). — Gibt mit CH_3I und methylalkoholischem Kali 2.4.6-Trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-hexahydrobenzaldehyd (Bd. VII, S. 884) und die Verbindung $C_{21}H_{26}O_6$ (Formel I) (Bd. VII, S. 909) (H., W., RONA, *M.* **26**, 1364, 1373). Läßt sich durch Kondensation mit 2.4-Dimethyl-phloroglucin in Gegenwart von Mineralsäuren in Tetramethyltrioxyfluoron (Formel II) (Syst. No. 2556) überführen (W., SCHREIER, *M.* **25**, 666).

Verbindung $C_{22}H_{26}O_6$ (?). *B.* Entsteht zuweilen bei längerer Dauer der Alkylierung von 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd mit CH_3I und methylalkoholischem Kali (HERZIG, WENZEL, *M.* **26**, 1388). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 173°. Schwer löslich in Methylalkohol.

2.4.6-Triacetoxy-3.5-dimethyl-benzaldiacetat $C_{19}H_{22}O_{10} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6(CH_3)_2CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, WENZEL, KERÉNYI, *M.* **24**, 879). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 152—153°.

2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzaldoxim $C_9H_{11}O_4N = (HO)_3C_6(CH_3)_2\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung des 2.4.6-Trioxy-3.5-dimethyl-benzaldehyds mit salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen konz. Salzsäure (HERZIG, WENZEL, KERÉNYI, *M.* **24**, 879). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). Zersetzt sich bei 168°. Leicht löslich in Äther, Eisessig und Methylalkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

---

[1]) Diese Konstitution für die ursprünglich als β-[2.4.5-Trimethoxy-phenyl]-propionaldehyd $(CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CHO$ beschriebene Verbindung ergibt sich aus einer Privatmitteilung BALBIANOS, sowie aus dessen Arbeiten (*R. A. L.* [5] **20** II, 249; **22** II, 94), die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienen sind.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_4$.

1. ***2.3.4-Trioxy-1¹-oxo-1-butyl-benzol, Propyl-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.3.4-trioxy-phenyl]-butan, 4-Butyryl-pyrogallol, 2.3.4-Trioxy-butyrophenon*** $C_{10}H_{12}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Buttersäure (Butyrylchlorid, Buttersäureanhydrid) durch Erhitzen in Gegenwart eines Kondensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149, 50451; *Frdl.* **2**, 482, 483). — Gelbliche Nadeln. Die lufttrockene Substanz schmilzt unter Wasserabgabe bei 76—80°, die wasserfreie bei 100°.

2. ***1¹.1².1³-Trioxy-1⁴-oxo-1-butyl-benzol, α.β.γ-Trioxy-δ-oxo-α-phenyl-butan, α.β.γ-Trioxy-γ-phenyl-butyraldehyd, Phenyltetrose*** $C_{10}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CHO$. *B.* Durch Reduktion einer stets sauer gehaltenen Lösung von 5 g des Lactons der α.β.γ-Trioxy-γ-phenyl-buttersäure (Syst. No. 2531) in 30 g Alkohol und 40 g Wasser mit 100 g 2,5%igem Natriumamalgam bei 0° (E. FISCHER, STEWART, *B.* **25**, 2559). — Sirup. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Kochen.

3. ***1-Methyl-4-methoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1.4), 3.6-Dioxy-thymochinon***[1] $C_{10}H_{12}O_4 = OC\!<\!\begin{smallmatrix}C(CH_3)=\!=\!=C(OH)\\ C(OH):C[CH(CH_3)_2]\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Beim Erwärmen von 3.6-Dibrom-thymochinon mit Kalilauge (CARSTANJEN, *J. pr.* [2] **3**, 62). Beim Kochen von 3-Oxy-thymochinon (S. 284—285) oder von 6-Chlor-3-oxy-thymochinon mit Kalilauge (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* **10**, 1222). Entsteht neben 3-Oxy-thymochinon bei der Destillation des salzsauren Salzes des Äthyl-[2.4-diamino-thymyl]-äthers (Syst. No. 1855) mit Eisenchloridlösung (L., E., *B.* **10**, 1219). Beim Kochen von 3.6-Bis-methylamino-thymochinon mit Schwefelsäure oder Ätzkali in alkoh. Lösung (ZINCKE, *B.* **14**, 95). — Hellrote Prismen (aus Alkohol). F: 213° (Z.), 220° (L., E.). Sublimiert unzersetzt (L., E.). Sehr schwer löslich in Wasser und nicht leicht in heißem Alkohol (L., E.). Leicht löslich in Alkalien mit violetter Farbe (L., E.). — Liefert beim Kochen mit wäßr. Natronlauge die beiden α-Äthyl-α'-isopropyl-bernsteinsäuren (Bd. II, S. 716) (FICHTER, *A.* **361**, 397). Liefert auf Wolle einen schwarzen Eisenlack und violettgraue Aluminium- und Chromlacke; auf Baumwolle werden ähnliche Lacke erzeugt (MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904 II**, 1353). — $BaC_{10}H_{10}O_4 + H_2O$. Dunkelviolette oder schwarzgrüne Nadeln und Blättchen. In Wasser schwer löslich (Z.). — $PbC_{10}H_{10}O_4$. Grüner Niederschlag (Z.).

3.6-Diacetoxy-thymochinon $C_{14}H_{16}O_6 = OC\!<\!\begin{smallmatrix}C(CH_3)=\!=\!=\!=C(O\cdot CO\cdot CH_3)\\ C(O\cdot CO\cdot CH_3):C[CH(CH_3)_2]\end{smallmatrix}\!>\!CO$. Gelbliche Nadeln. F: 81° (ZINCKE, *B.* **14**, 95).

4. ***1.4-Diäthyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-diäthyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{10}H_{12}O_4 = OC\!<\!\begin{smallmatrix}C(OH):C(C_2H_5)\\ C(C_2H_5):C(OH)\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* In geringer Menge bei der Kondensation von Oxalsäurediäthylester mit Buttersäureäthylester in äther. Lösung in Gegenwart von Natrium, neben Äthyloxalessigester (FICHTER, WILLMANN, *B.* **37**, 2385). Entsteht in etwas größerer Menge aus Oxalsäuredimethylester und Buttersäuremethylester in Benzol oder Toluol in Gegenwart von Natrium (FICHTER, *A.* **361**, 383, 384). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig), Nädelchen (aus Benzol). Schmilzt bei 217—218° (im zugeschmolzenen Röhrchen); sublimiert unter 15 mm Druck bei 196°; sehr flüchtig, auch mit Wasserdampf (F., W.). In Alkalien mit violetter Farbe leicht löslich; gibt mit Ca- und Ba-Salzen fast schwarze krystallinische Niederschläge; die Salze werden leicht hydrolysiert (F., W.). — Wird beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Eisessig in 2.3.5.6-Tetraacetoxy-1.4-diäthyl-benzol (Bd. VI, S. 1161) übergeführt (F., W.). Gibt beim Kochen mit wäßr. Natronlauge die beiden α-Äthyl-α'-propyl-bernsteinsäuren (Bd. II, S. 712) (F., *A.* **361**, 388). Reagiert nicht mit Hydroxylamin und o-Diaminen (F., W.). Zieht auf Chrom- und Eisenbeize dunkeloliv (F., W.).

3.6-Diacetoxy-2.5-diäthyl-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{16}O_6 = OC\!<\!\begin{smallmatrix}C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(C_2H_5)\\ C(C_2H_5):C(O\cdot CO\cdot CH_3)\end{smallmatrix}\!>\!CO$. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dioxy-2.5-diäthyl-benzochinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid (FICHTER, WILLMANN, *B.* **37**, 2386). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Sehr leicht verseifbar.

---

[1] Bezifferung des Thymochinons s. Bd. VII, S. 662.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{14}O_4$.

1. ***2.3.4-Trioxy-1¹-oxo-1-isoamyl-benzol, Isobutyl-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, δ-Oxo-β-methyl-δ-[2.3.4-trioxy-phenyl]-butan, 4-Isovaleryl-pyrogallol, 2.3.4-Trioxy-isovalerophenon*** $C_{11}H_{14}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Pyrogallol und Isovaleriansäure (Isovalerylchlorid, Isovaleriansäureanhydrid) durch Erhitzen in Gegenwart eines Kondensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149, 50451; *Frdl.* **2**, 482, 483). — Schwach gelbliche Nadeln. F: 108°.

2. ***2.4.6-Trioxy-3¹-oxo-1-methyl-3-butyl-benzol, Propyl-[2.4.6-trioxy-3-methyl-phenyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4.6-trioxy-3-methyl-phenyl]-butan, 2-Methyl-4-butyryl-phloroglucin*** $C_{11}H_{14}O_4 = (HO)_3C_6H(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Flavaspidsäure (Syst. No. 887) beim Kochen mit Alkohol, neben anderen Verbindungen (BOEHM, *A.* **329**, 318). — Nadeln (aus Wasser). F: 161—162°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung erst violettrot, dann braun. — Liefert mit Diazoaminobenzol 6-Benzolazo-2-methyl-4-butyryl-phloroglucin.

2-Methyl-4-butyryl-phloroglucin-1-methyläther, Aspidinol $C_{12}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)_2C_6H(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. BOEHM, *A.* **329**, 286. — *V.* In Filix-Extrakt (BOEHM, *C.* **1896** II, 1037; HAUSMANN, *Ar.* **237**, 559). — *Darst.*: B., *A.* **318**, 247. — Nadeln oder Prismen und Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei 156° bis 161° und erstarrt bei 150° wieder; der Schmelzpunkt steigt bei wiederholtem Schmelzen (B., *A.* **318**, 248). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, sehr wenig in Benzol, unlöslich in kaltem Wasser (B., *C.* **1896** II, 1037), etwas löslich in siedendem Wasser (B., *A.* **318**, 246). Löst sich in Ätzlaugen, aber sehr wenig in Alkalicarbonaten; wird der Lösung in Soda durch Äther entzogen (B., *A.* **318**, 246). $FeCl_3$ färbt die Lösungen von Aspidinol dunkelgrün (B., *C.* **1896** II, 1037; *A.* **318**, 246). — Beim Digerieren von Aspidinol mit Zinkstaub und Natronlauge erfolgt Spaltung in 2.4-Dioxy-6-methoxy-1-methyl-benzol und Buttersäure (B., *A.* **318**, 251). Beim Bromieren entsteht Bromaspidinol (s. u.) (B., *A.* **318**, 250). Aspidinol liefert mit Formaldehyd in alkal. Lösung Methylendiaspidinol $CH_2[C_6(CH_3)^3(OH)_2^{4.6}(O\cdot CH_3)^2(CO\cdot C_3H_7)^5]_2$ (Syst. No. 886) (B., *A.* **329**, 286). Gibt mit Benzoylchlorid und Natronlauge Aspidinoldibenzoat (Syst. No. 905) (B., *A.* **318**, 249). Liefert in alkoh. Lösung mit Diazoaminobenzol Benzolazoaspidinol (B., *A.* **318**, 250).

Bromaspidinol $C_{12}H_{15}O_4Br$. *B.* Beim Versetzen der Lösung von Aspidinol (s. o.) in Chloroform mit Brom (BOEHM, *A.* **318**, 250). — Tafeln und Prismen. Schmilzt bei 95—96°, erstarrt bei 90° wieder krystallinisch. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung dunkelgrün.

3. ***1.1.3.3-Tetramethyl-5-methylal-cyclohexen-(4)-ol-(4)-dion-(2.6), „Tetramethylphloroglucinaldehyd"*** $C_{11}H_{14}O_4 = OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot C(OH)\\C(CH_3)_2 — CO\end{matrix}>C\cdot CHO$ ist desmotrop mit 1.1.3.3-Tetramethyl-5-methylal-cyclohexantrion-(2.4.6), Bd. VII, S. 884.

Methyläther $C_{12}H_{16}O_4 = OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot C(O\cdot CH_3)\\C(CH_3)_2 —— CO\end{matrix}>C\cdot CHO$. *B.* Aus „Tetramethylphloroglucinaldehyd" (Bd. VII, S. 884) und Diazomethan (HERZIG, WENZEL, *M.* **26**, 1370). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 100°.

7. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{16}O_4$.

1. ***1.4-Bis-methoäthyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-diisopropyl-benzochinon-(1.4)*** $C_{12}H_{16}O_4 = OC<\begin{matrix}C(OH):C[CH(CH_3)_2]\\C[CH(CH_3)_2]:C(OH)\end{matrix}>CO$. *B.* Aus Oxalsäurediäthylester und Isovaleriansäureäthylester in Äther in Gegenwart von Natrium, neben rotbraunen Ölen (FICHTER, WILLMANN, *B.* **37**, 2389), besser aus Oxalsäurediäthylester und Isovaleriansäuremethylester in Benzol in Gegenwart von Natrium (F., *A.* **361**, 383, 384). — Dunkelrote gezackte Blätter (aus Eisessig). Schmilzt bei 154° (im zugeschmolzenen Röhrchen); sublimiert unter 15 mm Druck bei 165—168° (F., W.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol (F., W.). Lösung in konz. Schwefelsäure blauviolett, in Alkalien rotviolett (F., W.). Färbt auf Eisenbeize bräunlich-dunkeloliv, auf Chrombeize oliv (F., W.). — Liefert beim Kochen mit wäßr. Natronlauge zwei stereoisomere α-Isopropyl-α'-isobutylbernsteinsäuren von den Schmelzpunkten 185—186° bezw. 124° (Bd. II, S. 729) (F., *A.* **361**, 392). — $Na_2C_{12}H_{14}O_4 + 2C_2H_6O$. Dunkelviolette Nadeln (F., W.).

3.6-Diacetoxy-2.5-diisopropyl-benzochinon-(1.4) $C_{16}H_{20}O_6$ = $OC{<}{C(O\cdot CO\cdot CH_3):C[CH(CH_3)_2] \atop C[CH(CH_3)_2]:C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Erwärmen von 3.6-Dioxy-2.5-diisopropyl-benzochinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (FICHTER, WILLMANN, *B.* **37**, 2389). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137,5°. Leicht löslich in Benzol, Aceton.

2. ***4-Methyl-1-methylol-1.3-diäthylon-cyclohexen-(4)-on-(6)*** $C_{12}H_{16}O_4$ = $CH_3\cdot C{<}{CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2 \atop CH\text{———}CO}{>}C(CH_2\cdot OH)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von Methylol-[methylen-bis-acetylaceton] (Bd. I, S. 878) mit HCl in Chloroformlösung (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2166). — Krystalle. F: 69°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform usw., ziemlich in Wasser. Konz. Säuren lösen unter rascher Zersetzung. — Liefert mit Hydroxylamin Methylen-bis-dimethylisoxazol $\begin{matrix} N{=}{=}{=}C\cdot CH_3 & CH_3\cdot C{=}{=}{=}N \\ O-C(CH_3){=}C\text{——}CH_2\text{——}C{=}C(CH_3)-O \end{matrix}$ (Syst. No. 4624).

8. 1.4-Dibutyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-dibutyl-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{20}O_4$ = $OC{<}{C(OH):C(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5) \atop C(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5):C(OH)}{>}CO$.

B. Man tröpfelt zu 5 g Natrium unter 100 ccm Äther ein Gemenge von 14 ccm Oxalsäureester und 17 ccm n-Capronsäureester (FICHTER, *A.* **361**, 379). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 175°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol; löslich in Alkalien mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe.

3.6-Diacetoxy-2.5-dibutyl-benzochinon-(1.4) $C_{18}H_{24}O_6$ = $OC{<}{C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5) \atop C(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5):C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{>}CO$. *B.* Beim Erwärmen von 3.6-Dioxy-2.5-dibutyl-benzochinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (F., *A.* **361**, 380). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig + Wasser). F: 60°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Äther.

9. Embeliasäure $C_{18}H_{28}O_4$ = $C_{11}H_{23}\cdot C{<}{CO\cdot C(OH) \atop C(OH)\cdot CO}{>}C\cdot CH_3$ (?) s. Syst. No. 4865.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4$.

1. 1-Methylal-cyclohexadien-(1.4)-ol-(5)-dion-(3.6), 5-Oxy-3.6-diketo-$\Delta^{1.4}$-dihydrobenzaldehyd $C_7H_4O_4$ = $HC{<}{CO\text{——}CH \atop C(OH)\cdot CO}{>}C\cdot CHO$.

2.4-Dichlor-1-methylal-cyclohexadien-(1.4)-ol-(5)-dion-(3.6), 2.4-Dichlor-5-oxy-3.6-diketo-$\Delta^{1.4}$-dihydrobenzaldehyd $C_7H_2O_4Cl_2$ = $ClC{<}{CO\text{——}CCl \atop C(OH)\cdot CO}{>}C\cdot CHO$. *B.* Aus 2.4.5.6.6-Pentachlor-1-methylal-cyclohexadien-(1.4)-on-(3) (Bd. VII, S. 654) beim Erhitzen mit einer 10%igen Lösung von Kaliumacetat in Eisessig; das abgeschiedene Kaliumsalz wird mit Salzsäure zersetzt (ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 231). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Benzin). F: 197—198°. Sehr lichtempfindlich. Löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, fast unlöslich in Benzin.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_6O_4$.

1. ***3.4-Dioxy-1¹.1²-dioxo-1-äthyl-benzol, 3.4-Dioxy-phenylglyoxal, 3.4-Dioxy-benzoylformaldehyd*** $C_8H_6O_4$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CHO$.

3.4-Dimethoxy-1¹-oxo-1²-oximino-1-äthyl-benzol, 3.4-Dimethoxy-benzoyl-formaldoxim, 3.4-Dimethoxy-ω-isonitroso-acetophenon, ω-Isonitroso-acetoveratron $C_{10}H_{11}O_4N$ = $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von Acetoveratron und Isoamylnitrit in eine Lösung von Natrium in Alkohol (PICTET, GAMS, *C. r.* **149**, 212; *B.* **42**, 2947). — Hellgelbe Nädelchen (aus Chloroform oder Essigester). F: 131°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit hellgelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion in Alkohol mit $SnCl_2$ und rauchender Salzsäure 3.4-Dimethoxy-ω-amino-acetophenon. — Natriumsalz. Gelbe Blättchen (aus Äther).

3.4-Dioxy-$1^1.1^2$-dioximino-1-äthyl-benzol, 3.4-Dioxy-phenylglyoxim $C_8H_8O_4N_2$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:N\cdot OH$. *B.* Aus 4-Chloraceto-brenzcatechin und Hydroxylamin in wäßr. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 195655; *C.* **1908** I, 1435). Aus 4-Aminoaceto-brenzcatechin, 4-Methylaminoaceto-brenzcatechin (Ch. F. SCH., D. R. P. 195656; *C.* **1908** I, 1435) oder 4-Dialkylaminoaceto-brenzcatechin (Ch. F. SCH., D. R. P. 195657; *C.* **1908** I, 1435) und Hydroxylamin in essigsaurer Lösung. — Nadeln. Färbt sich bei 150° dunkel und schmilzt bei 185—186° unter Zersetzung; leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Petroläther; die wäßr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv grün (Ch. F. SCH., D. R. P. 195655; *C.* **1908** I, 1435). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Salzsäure ein basisches Reduktionsprodukt, dessen Lösung stark blutdrucksteigernd wirkt (Ch. F. SCH., D. R. P. 201245; *C.* **1908** II, 919).

[3.4-Dioxy-phenylglyoxal]-disemicarbazon $C_{10}H_{12}O_4N_6$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Das salzsaure Salz bildet sich durch mehrtägiges Stehen einer alkoh. Lösung von 4-Dichloraceto-brenzcatechin und Semicarbazid (BRUHNS, *B.* **34**, 93). — Blättchen mit $1H_2O$ (aus Wasser), die bei 110° wasserfrei werden und bei 222—223° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Äther und kaltem Wasser. Alkalien färben die Lösung gelb bis rotbraun. — $C_{10}H_{12}O_4N_6 + HCl$. Krystalle. F: 215—217°.

2. ***2.4- oder 4.6-Dioxy-$1^1.3^1$-dioxo-1.3-dimethyl-benzol, 2.4- oder 4.6-Dioxy-isophthaldialdehyd, 2.4- oder 4.6-Dioxy-isophthalaldehyd, Resorcindialdehyd,*** „Resorcendialdehyd" $C_8H_6O_4$ = $(HO)_2C_6H_2(CHO)_2$ (vgl. auch No. 3). *B.* Neben Resorcylaldehyd $C_7H_6O_3$ aus Resorcin mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, LEWY, *B.* **10**, 2211). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 5 g Resorcin in 500—600 ccm Wasser und 80 g NaOH allmählich mit 80 g Chloroform, kocht schließlich 10 Minuten lang, säuert mit H_2SO_4 an und destilliert sofort mit Dampf; mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich Resorcindialdehyd, während Resorcylaldehyd zurückbleibt (T., L.). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 127°. Sublimiert schon bei 110°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$. Wird der äther. Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen. Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. — Sehr beständig. Löst sich unzersetzt in kochender Kalilauge. Liefert mit Anilin und Alkohol gelbe Nadeln, die bei 199° schmelzen.

Dioxim $C_8H_8O_4N_2$ = $(HO)_2C_6H_2(CH:N\cdot OH)_2$. F: 209°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (MARCUS, *B.* **24**, 3652).

3. ***Derivate von 2.4- oder 4.6-Dioxy-isophthalaldehyd*** $C_8H_6O_4$ = $(HO)_2C_6H_2(CHO)_2$, ***unbestimmt, ob Derivate des unter No. 2 aufgeführten Resorcindialdehyds.***

Resorcindialdehyd-monomethyläther vom Schmelzpunkt 179°, „α-Monomethylresorcendialdehyd" $C_9H_8O_4$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CHO)_2$. *B.* Entsteht neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 88—89° und den beiden Resorcylaldehydmonomethyläthern durch Behandeln von Resorcinmonomethyläther mit Chloroform und Natronlauge (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2369). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 179°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Fast unlöslich in kaltem Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid braunrot gefärbt. Löst sich in Alkalien mit schwach gelber Farbe. Gibt mit Bleiacetat und NH_3 eine gelbe Fällung. Aus $AgNO_3$ wird nach Zusatz von NH_3 Silber ausgeschieden.

Resorcindialdehyd-monomethyläther vom Schmelzpunkt 88—89°, „β-Monomethylresorcendialdehyd" $C_9H_8O_4$ = $(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CHO)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 88—89°; mit Wasserdämpfen flüchtig; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (TIEMANN, PARRISIUS, *B.* **13**, 2369). Die wäßr. Lösung wird durch Alkalien gelb, durch Eisenchlorid braunrot gefärbt (T., P.). Gibt mit Bleiacetat und NH_3 einen gelblichen, mit $AgNO_3$ und NH_3 einen weißen Niederschlag (T., P.).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_8O_4$.

1. ***3.4-Dioxy-$1^1.1^2$-dioxo-1-propyl-benzol, Methyl-[3.4-dioxy-phenyl]-diketon, α.β-Dioxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, Methyl-[3.4-dioxy-phenyl]-glyoxal*** $C_9H_8O_4$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO\cdot CH_3$.

α.β-Dioximino-α-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, Methyl-[3.4-dioxy-phenyl]-glyoxim $C_9H_{10}O_4N_2$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. *B.* Aus α-Chlor-3.4-dioxy-propiophenon oder α-Brom-3.4-dioxy-propiophenon und Hydroxylamin (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 195655; *C.* **1908** I, 1435). — Weiße Nadeln. F: 201—202°. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Salzsäure ein basisches Reduktionsprodukt, dessen Lösung stark blutdrucksteigernd wirkt (Ch. F. SCH., D. R. P. 201245; *C.* **1908** II, 919).

α.β-Dioximino-α-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-glyoxim $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen. Zur Konfiguration derselben vgl. WERNER, Lehrbuch der Stereochemie [Jena 1904], S. 263; s. auch TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 1682; ferner Bd. VII, S. 760 Anm.

a) ***Niedrigschmelzendes Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-glyoxim, α-Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-glyoxim*** $C_{11}H_{14}O_4N_2$, ***amphi-Form (?)*** $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)-C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (?). *B.* Man versetzt eine warme Lösung von 3 g Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4638) in 40 ccm Alkohol mit 5 g Zinkstaub und läßt dann 1,53 g Eisessig (verdünnt mit dem doppelten Vol. Alkohol) zutropfen (MALAGNINI, *G.* **24** II, 13). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 112°. — Wandelt sich bei höherer Temperatur in die β-Form um. Wird von Kaliumferricyanid in alkal. Lösung in Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furoxan umgewandelt.

Diacetat $C_{15}H_{18}O_6N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. Prismen. F: 98° (MALAGNINI, *G.* **24** II, 14). — Beim Erwärmen mit verd. Kalilauge entsteht Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furazan (Syst. No. 4529).

b) ***Hochschmelzendes Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-glyoxim, β-Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-glyoxim*** $C_{11}H_{14}O_4N_2$, ***syn-Form (?)*** $(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)-C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$ (?). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen der α-Form über 112° (MALAGNINI, *G.* **24** II, 16). — Krystalle. F: 196°. Weniger löslich als die α-Form. — Mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung entsteht Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-furoxan.

Diacetat $C_{15}H_{18}O_6N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C(:N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH_3$. Kryställchen (aus Äther). F: 105° (MALAGNINI, *G.* **24** II, 16). — Regeneriert beim Kochen mit verd. Kalilauge das β-Methyl-[3.4-dimethoxy-phenyl]-glyoxim.

2. ***4.6-Dioxy-1¹.3¹-dioxo-1.2.3-trimethyl-benzol, 4.6-Dioxy-2-methyl-isophthalaldehyd*** oder ***3.5-Dioxy-2¹.4¹-dioxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.6-Dioxy-4-methyl-isophthalaldehyd*** $C_9H_8O_4 = (HO)_2C_6H(CH_3)(CHO)_2$, ***α-Orcindialdehyd***, „α-Orcendialdehyd". *B.* Bei der Einw. von Chloroform und Kalilauge auf Orcin, neben β-Orcindialdehyd und Orcylaldehyd $C_8H_8O_3$ (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* **12**, 1003). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 117—119°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Kaum löslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem, leicht in Alkohol, Äther und $CHCl_3$. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt. Wird der äther. Lösung durch $NaHSO_3$ leicht entzogen.

3. ***3.5-Dioxy-2¹.4¹-dioxo-1.2.4-trimethyl-benzol, 2.6-Dioxy-4-methyl-isophthalaldehyd*** oder ***4.6-Dioxy-1¹.3¹-dioxo-1.2.3-trimethyl-benzol, 4.6-Dioxy-2-methyl-isophthalaldehyd*** $C_9H_8O_4 = (HO)_2C_6H(CH_3)(CHO)_2$, ***β-Orcindialdehyd***, „β-Orcendialdehyd". *B.* Siehe α-Orcindialdehyd. — Gelbliche Spieße (aus verd. Alkohol). F: 168°; leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$ und auch in siedendem Wasser (TIEMANN, HELKENBERG, *B.* **12**, 1004). Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt; überschüssiges Ammoniak löst den anfangs erzeugten rotbraunen Niederschlag nicht auf (Unterschied von α-Aldehyd) (T., H.). Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig (Trennung von α-Aldehyd) (T., H.). Wird der äther. Lösung durch $NaHSO_3$ entzogen (T., H.).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_4$.

1. ***2.4.5-Trioxy-1³-oxo-1-butenyl-benzol, Methyl-[2.4.5-trioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2.4.5-trioxy-phenyl]-α-butylen, 2.4.5-Trioxy-benzalaceton*** $C_{10}H_{10}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$.

2.4.5-Trimethoxy-benzalaceton $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Asarylaldehyd (S. 389) und Aceton durch Natronlauge (BECKSTROEM, *Ar.* **242**, 102; FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1214). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 96,5° (B.), 173° (F., S.). Schwer löslich in Äther, leicht in Aceton, Eisessig, siedendem Benzol, sehr leicht in Chloroform (F., S.). Lösung in konz. Schwefelsäure kirschrot (F., S.). — Vereinigt sich mit Jod zu metallglänzenden, dunkelbläulich grünen Krystallen, die beim Kochen mit Wasser wieder in die Bestandteile zerfallen (F., S.). — $C_{13}H_{16}O_4 + HCl$. Verfilzte, bläulich grüne Krystalle; sehr zersetzlich (F., S.).

[2.4.5-Trimethoxy-benzal]-acetoxim $C_{13}H_{17}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$. Hellgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145° (BECKSTROEM, *Ar.* **242**, 102).

2. ***2.4.6-Trioxy-1³-oxo-1-butenyl-benzol, Methyl-[2.4.6-trioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2.4.6-trioxy-phenyl]-α-butylen, 2.4.6-Trioxy-benzalaceton*** $C_{10}H_{10}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$.

2.4.6-Trimethoxy-benzalaceton $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kondensation von 2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyd und Aceton mit Ätznatron (HERZIG, WENZEL, GEHRINGER, *M.* **24**, 870). — Gelbe Schüppchen. Erweicht bei 112°, schmilzt bei 118° bis 120°.

3. ***2.4-Dioxy-1¹.1³-dioxo-1-butyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-butan, 2.4-Dioxy-benzoylaceton*** $C_{10}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

2-Oxy-4-methoxy-benzoylaceton (ursprünglich als „Hydroxyacetylpäonol" bezeichnet) $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 7-Methoxy-2-methyl-3-acetyl-chromon (O = 1) („Dehydrodiacetylpäonol", Syst. No. 2533) mit alkoh. Kalilauge (NAGAI, *B.* **25**, 1285; v. KOSTANECKI, LLOYD, *B.* **34**, 2942). — Nadeln (aus Alkohol). F: 68° (N.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht unter Zersetzung in heißem Wasser (N.). Mischbar mit Äther, $CHCl_3$ und Benzol (N.). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ violett gefärbt (N.). — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht 7-Methoxy-2-methyl-chromon („Dehydroacetylpäonol", Syst. No. 2511) (N.; v. K., L.). Das Kaliumsalz gibt mit Methyljodid 7-Methoxy-2.3-dimethyl-chromon („Dehydromethylacetylpäonol", Syst. No. 2511) (N.; v. K., L.).

2.4-Dimethoxy-benzoylaceton $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Resacetophenondimethyläther und Essigester in absol. Äther durch Natrium (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2725). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 58,5°. Zersetzt sich bei der Destillation auch im Vakuum. Unlöslich in Wasser, sonst löslich.

2.4-Diäthoxy-benzoylaceton $C_{14}H_{18}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Resacetophenondiäthyläther und Essigester mit Natrium (BLOCH, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 472). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 90° (BL., v. K.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot (BL., v. K.). — Liefert beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure 7-Äthoxy- und 7-Oxy-2-methyl-chromon (O = 1) (BL., v. K.). Verbindet sich mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßr.-alkoh. Lösung zu 3-Methyl-5-[2.4-diäthoxy-phenyl]-isoxazol (Syst. No. 4249) (BÜLOW, SAUTERMEISTER, *B.* **37**, 356). Kondensiert sich mit Resorcin in Gegenwart von Salzsäure zu 7-Oxy-4-methyl-2-[2.4-diäthoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2441) (BÜ., S., *B.* **37**, 357). Analog verläuft die Kondensation mit Trioxybenzolen (BÜ., S., *B.* **37**, 4715). Liefert mit Benzoldiazoniumsalzlösung die Verbindung $(C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CH_3$ (Syst. No. 2005) (v. K., TAMBOR, *B.* **35**, 1682 Anm. 3; BÜ., S., *B.* **37**, 356). — $Cu(C_{14}H_{17}O_4)_2$. Graugrüne Blättchen. F: 171° (BÜ., S., *B.* **37**, 356).

4. ***2.5-Dioxy-1¹.1³-dioxo-1-butyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-[2.5-dioxy-phenyl]-butan, 2.5-Dioxy-benzoylaceton*** $C_{10}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

2.5-Diäthoxy-benzoylaceton $C_{14}H_{18}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von 0,6 g Natrium auf eine Lösung von 5 g Chinacetophenondiäthyläther in 6 g Essigester (CRIVELLI, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 2513). — Spieße (aus verd. Alkohol). F: 60°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot. — Durch längeres Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht 6-Oxy-2-methyl-chromon (O = 1).

5. ***4.6-Dioxy-1¹.3¹-dioxo-1.3-diäthyl-benzol, 4.6-Diacetyl-resorcin, 4.6-Diaceto-resorcin, Resodiacetophenon*** $C_{10}H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_2(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resorcin und Acetylchlorid in Gegenwart von sublimiertem $FeCl_3$ (NENCKI, *B.* **30**, 1767) oder von $ZnCl_2$ (EIJKMAN, *C.* **1904** I, 1597). Aus Resorcindiäthyläther, Acetylchlorid und $AlCl_3$ (CLAUS, HUTH, *J. pr.* [2] **53**, 39; EIJKMAN, *C.* **1905** I, 814). Beim Eintragen von $POCl_3$ in eine auf 140° erhitzte Lösung von Resacetophenon und $ZnCl_2$ in Eisessig (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **6**, 152; TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* **30**, 850). — *Darst.* Man setzt Resorcin mit der berechneten Menge Acetylchlorid zum Diacetat um, erhitzt auf ca. 120°, gibt 20% $ZnCl_2$ zu, erwärmt weiter bis zum Eintritt der Reaktion, extrahiert mit verd. Alkohol und krystallisiert aus siedendem Benzol und Alkohol um (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 814). — Farblose Nadeln. F: 178° (CL., HU.), 180° (CR.), 183° (E., B., H.). Schwer löslich in kalten, leichter in heißen organischen Lösungsmitteln (E., B., H.). — Resodiacetophenon liefert beim Erwärmen mit salzsaurem Hydrazin und Natriumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung das Monoazin $[CH_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot C(CH_3):N-]_2$ (S. 407); wird statt des Natriumacetats Natriumhydroxyd angewandt, so bildet sich statt des Monoazins eine Verbindung $C_{20}H_{20}O_4N_4$ (?), die in ihren Eigenschaften dem Monoazin ähnelt (T., K.). Resodiacetophenon kondensiert sich mit Benzaldehyd zu Acetyl-cinnamoyl-resorcin $(HO)_2C_6H_2(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$ und zu Dicinnamoylresorcin (E., B., H.).

Monomethyläther $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 121,5° (korr.); $D^{134,7}$: 1,1297; $n_\alpha^{134,7}$: 1,52932 (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 815).

Dimethyläther $C_{12}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 171,5° (korr.) (E., B., H.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 4.6-Dimethoxy-3-carboxy-phenylglyoxylsäure und 4.6-Dimethoxy-isophthalsäure (E., B., H.).

Monoäthyläther $C_{12}H_{14}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)(HO)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 109° (korr.); $D^{109,1}$: 1,1120; $n_\alpha^{109,1}$: 1,52876 (E., B., H.).

Methyläther-äthyläther $C_{13}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)(C_2H_5 \cdot O)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 152° (korr.) (E., B., H.).

Diäthyläther $C_{14}H_{18}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 156° (korr.) (E., B., H.). — Gibt bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 4.6-Diäthoxy-isophthalsäure (E., B., H.).

Monopropyläther $C_{13}H_{16}O_4 = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O)(HO)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 94,5° (korr.); $D^{112,4}$: 1,0821; $n_\alpha^{112,4}$: 1,51989 (E., B., H.).

Methyläther-propyläther $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot O)(C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 125,5° (korr.) (E., B., H.).

Äthyläther-propyläther $C_{15}H_{20}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)(C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 95° (korr.) (E., B., H.).

Dipropyläther $C_{16}H_{22}O_4 = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O)_2C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 86° (korr.); $D^{131,1}$: 1,0173; $n_\alpha^{131,1}$: 1,50150 (E., B., H.).

Monoisopropyläther $C_{13}H_{16}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot O](HO)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 97,5° (korr.) (E., B., H.).

Methyläther-isopropyläther $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot O)[(CH_3)_2CH \cdot O]C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 97° (korr.) (E., B., H.).

Äthyläther-isopropyläther $C_{15}H_{20}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)[(CH_3)_2CH \cdot O]C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 101,5° (korr.) (E., B., H.).

Propyläther-isopropyläther $C_{16}H_{22}O_4 = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O)[(CH_3)_2CH \cdot O]C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 78° (korr.) (E., B., H.).

Diisopropyläther $C_{16}H_{22}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot O]_2C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 126,5° (korr.) (E., B., H.).

Monobutyläther $C_{14}H_{18}O_4 = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)(HO)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 63° (korr.); $D^{78,8}$: 1,0860; $n_\alpha^{78,8}$: 1,52690 (E., B., H.).

Methyläther-butyläther $C_{15}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O)(C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 117° (korr.) (E., B., H.).

Äthyläther-butyläther $C_{16}H_{22}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)(C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 104° (korr.) (E., B., H.).

Propyläther-butyläther $C_{17}H_{24}O_4 = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O)(C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 61,5° (korr.) (E., B., H.).

Isopropyläther-butyläther $C_{17}H_{24}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot O](C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 76° (korr.) (E., B., H.).

Dibutyläther $C_{18}H_{26}O_4 = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)_2C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 92,5° (korr.); $D^{110,8}$: 0,9893; $n_\alpha^{110,8}$: 1,49324 (E., B., H.).

Monoisobutyläther $C_{14}H_{18}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O](HO)C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 88° (korr.) (E., B., H.).

Methyläther-isobutyläther $C_{15}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 102,5° (korr.) (E., B., H.).

Äthyläther-isobutyläther $C_{16}H_{22}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 72° (korr.) (E., B., H.).

Propyläther-isobutyläther $C_{17}H_{24}O_4 = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot O)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 64° (korr.) (E., B., H.).

Isopropyläther-isobutyläther $C_{17}H_{24}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot O][(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 80° (korr.) (E., B., H.).

Butyläther-isobutyläther $C_{18}H_{26}O_4 = (C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 78° (korr.) (E., B., H.).

Diisobutyläther $C_{18}H_{26}O_4 = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]_2C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. F: 99° (korr.) (E., B., H.).

Diacetat $C_{14}H_{14}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 5 g Resodiacetophenon mit 30 g Essigsäureanhydrid (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* **30**, 853). — Nadeln

(aus Alkohol), Platten (aus Benzol). F: 120°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Alkohol, Benzol.

Dioxim $C_{10}H_{12}O_4N_2 = (HO)_2C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 242° (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816).

Monomethyläther-dioxim $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 274° (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 815).

Dimethyläther-dioxim $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 255° (E., B., H.).

Monoäthyläther-dioxim $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 217° (E., B., H.).

Methyläther-äthyläther-dioxim $C_{13}H_{18}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)(C_2H_5\cdot O)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 241° (E., B., H.).

Diäthyläther-dioxim $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 245° (E., B., H.).

Monopropyläther-dioxim $C_{13}H_{18}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot O)(HO)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 186° (E., B., H.).

Methyläther-propyläther-dioxim $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)(C_2H_5\cdot CH_2\cdot O)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 237° (E., B., H.).

Äthyläther-propyläther-dioxim $C_{15}H_{22}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O)(C_2H_5\cdot CH_2\cdot O)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 218° (E., B., H.).

Dipropyläther-dioxim $C_{16}H_{24}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot O)_2C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 206° (E., B., H.).

Monoisopropyläther-dioxim $C_{13}H_{18}O_4N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot O](HO)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 162° (E., B., H.).

Methyläther-isopropyläther-dioxim $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)[(CH_3)_2CH\cdot O]C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 235° (E., B., H.).

Äthyläther-isopropyläther-dioxim $C_{15}H_{22}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O)[(CH_3)_2CH\cdot O]C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 235° (E., B., H.).

Propyläther-isopropyläther-dioxim $C_{16}H_{24}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot O)[(CH_3)_2CH\cdot O]C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 220° (E., B., H.).

Diisopropyläther-dioxim $C_{16}H_{24}O_4N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot O]_2C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 235° (E., B., H.).

Monobutyläther-dioxim $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)(HO)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 170° (E., B., H.).

Methyläther-butyläther-dioxim $C_{15}H_{22}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)(C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 189° (E., B., H.).

Äthyläther-butyläther-dioxim $C_{16}H_{24}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O)(C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 193° (E., B., H.).

Propyläther-butyläther-dioxim $C_{17}H_{26}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot O)(C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 176° (E., B., H.).

Isopropyläther-butyläther-dioxim $C_{17}H_{26}O_4N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot O](C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 196° (E., B., H.).

Dibutyläther-dioxim $C_{18}H_{28}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)_2C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 169° (E., B., H.).

Monoisobutyläther-dioxim $C_{14}H_{20}O_4N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O](HO)C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 213° (E., B., H.).

Methyläther-isobutyläther-dioxim $C_{15}H_{22}O_4N_2 = (CH_3\cdot O)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O]C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 210° (E., B., H.).

Äthyläther-isobutyläther-dioxim $C_{16}H_{24}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot O)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O]C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 195° (E., B., H.).

Propyläther-isobutyläther-dioxim $C_{17}H_{26}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot O)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O]C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 200° (E., B., H.).

Isopropyläther-isobutyläther-dioxim $C_{17}H_{26}O_4N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot O][(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O]C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 211° (E., B., H.).

Butyläther-isobutyläther-dioxim $C_{18}H_{28}O_4N_2 = (C_2H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O]C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 187° (E., B., H.).

Diisobutyläther-dioxim $C_{18}H_{28}O_4N_2 = [(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot O]_2C_6H_2[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3]_2$. F: 207° (E., B., H.).

Monoazin $C_{20}H_{20}O_6N_2 = [CH_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_2C(CH_3):N-]_2$. *B.* Aus Resodiacetophenon, überschüssigem salzsaurem Hydrazin und der äquivalenten Menge Natriumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* **30**, 856). — Gelber Niederschlag. Färbt sich zwischen 240° und 260° hellrot; schmilzt nicht bis 300°; die rote Färbung geht beim Erkalten wieder in Gelb über. Unlöslich in niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Nitrobenzol. Löslich in wäßr. Natronlauge. — Gibt mit Anilin die Verbindung $[CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot C(CH_3):N-]_2$.

eso-Brom-4.6-diaceto-resorcin, eso-Brom-resodiacetophenon $C_{10}H_9O_4Br = (HO)_2C_6HBr(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Resodiacetophenon und Brom bei gewöhnlicher Temperatur (TORREY, KIPPER, *Am. Soc.* **30**, 858). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt unscharf bei 197—202°. — Wird durch verd. Alkalien nicht verändert.

5. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O_4$.

1. ***2.4.5-Trioxy-1³-oxo-1-[penten-(1¹)-yl]-benzol, Äthyl-[2.4.5-trioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2.4.5-trioxy-phenyl]-α-amylen*** $C_{11}H_{12}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Äthyl-[2.4.5-trimethoxy-styryl]-keton $C_{14}H_{18}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Methyläthylketon und Asarylaldehyd (S. 389) in Alkohol bei Gegenwart von 40%iger Natronlauge (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1215). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Die Lösung in Chloroform wird durch Brom intensiv rot gefärbt.

2. ***2.4-Dioxy-1¹.1³-dioxo-1-n-amyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-pentan, 2.4-Dioxy-ω-propionyl-acetophenon*** $C_{11}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

2.4-Diäthoxy-ω-propionyl-acetophenon $C_{15}H_{20}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Resacetophenondiäthyläther und Propionsäureäthylester durch schwaches Erwärmen mit Natrium (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **34**, 1696). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 74—75°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot. — Wird von siedender Jodwasserstoffsäure in 7-Äthoxy-2-äthyl-chromon (O = 1) übergeführt.

3. ***2.5-Dioxy-1¹.1³-dioxo-1-n-amyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-[2.5-dioxy-phenyl]-pentan, 2.5-Dioxy-ω-propionyl-acetophenon*** $C_{11}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$.

2.5-Diäthoxy-ω-propionyl-acetophenon $C_{15}H_{20}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Durch schwaches Erwärmen von 2 g Chinacetophenondiäthyläther mit 4,5 g Propionsäureäthylester und 0,5 g Natrium (v. K., T., *B.* **34**, 1694). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 49°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot. — Geht durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in 6-Oxy-2-äthyl-chromon (O = 1) über.

4. ***2.4-Dioxy-1¹.1³-dioxo-1-[1²-metho-butyl]-benzol, α.γ-Dioxo-β-methyl-α-[2.4-dioxy-phenyl]-butan, α-Methyl-α-[2.4-dioxy-benzoyl]-aceton*** $C_{11}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$.

α-Methyl-α-[2.4-diäthoxy-benzoyl]-aceton $C_{15}H_{20}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 24-stdg. Einw. von 8 g Essigester und 0,4 g Natrium auf 2 g 2.4-Diäthoxy-propiophenon, Lösen der gelatinösen Masse (evtl. unter Zusatz von Kalilauge) in Alkohol und Eingießen der Lösung in Wasser (v. KOSTANECKI, LLOYD, *B.* **34**, 2949). Durch Kochen einer alkoh. Lösung von 2.4-Diäthoxy-benzoylaceton mit CH_3I und Kali (v. K., L.). — Nadeln oder Blätter (aus verd. Alkohol). F: 72,5°. — Geht durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in 7-Äthoxy-2.3-dimethyl-chromon (O = 1) über.

5. ***3.5-Dioxy-2¹.4¹-dioxo-1-methyl-2.4-diäthyl-benzol, Diacetylorcin, Diacetoorcin*** $C_{11}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H(CH_3)(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Dinatriumsalz des Diacetylacetons (Bd. I, S. 808) und Acetylchlorid in Chloroform (COLLIE, *Soc.* **85**, 976). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 95°. Gibt mit $FeCl_3$ eine purpurne Färbung. — Liefert beim Erhitzen mit starker Schwefelsäure Essigsäure und Orcin.

Monoacetat $C_{13}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(HO)C_6H(CH_3)(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Diacetylorcin mit Essigsäureanhydrid (C., *Soc.* **85**, 978). — F: 75°.

Bromdiacetylorcin $C_{11}H_{11}O_4Br$. *B.* Aus Diacetylorcin und Brom in Essigsäure (C., *Soc.* **85**, 978). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 79°.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{14}O_4$.

1. ***2.4.5-Trioxy-1³-oxo-1-[hexen-(1¹)-yl]-benzol, Propyl-[2.4.5-trioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2.4.5-trioxy-phenyl]-α-hexylen*** $C_{12}H_{14}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

Propyl-[2.4.5-trimethoxy-styryl]-keton $C_{15}H_{20}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Asarylaldehyd und Methylpropylketon in alkoh.-alkal. Lösung (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1216). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 87°. Sehr leicht löslich in Chloroform.

2. ***2.4-Dioxy-1¹.1³-dioxo-1-n-hexyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-hexan, 2.4-Dioxy-ω-butyryl-acetophenon*** $C_{12}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$.

2.4-Diäthoxy-ω-butyryl-acetophenon $C_{16}H_{22}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3$. *B.* Aus Resacetophenondiäthyläther und Buttersäureäthylester in Gegenwart von Natrium (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **34**, 1697). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60—61°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot.

7. Oxypipitzahoinsäure, Oxyperezon $C_{15}H_{20}O_4$[1].

B. Bei ½-stdg. Erwärmen der mit H_2SO_4 angesäuerten alkoh. Lösung von Anilino-pipitzahoinsäure (Syst. No. 1878) (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* **237**, 119; MYLIUS, *B.* **18**, 942). Ebenso aus Amino-, Methylamino- und Toluidino-pipitzahoinsäure (A., L.; M.). — Glänzende rotgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 138° (A., L.), 133—134° (M.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, $CHCl_3$, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin (A., L.; M.) und CS_2 (A., L.). Löst sich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit violettroter Farbe (M.). — Geht durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Perezinon (s. u.) über (M.). Liefert mit MILLONschem Reagens (Gemisch von Mercuro- und Mercurinitrat) citronengelbe Färbung (M.).

Oxypipitzahoinsäuredibromid $C_{15}H_{20}O_4Br_2$. *B.* Aus Oxypipitzahoinsäure und Brom in $CHCl_3$ (ANSCHÜTZ, LEATHER, *A.* **237**, 124). — Rot. F: 140—146° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Eisessig, löslich in Petroläther und CS_2. Sehr zersetzlich.

Perezinon $C_{15}H_{18}O_3$[2]. *B.* Bei 5—10 Minuten langem Erwärmen von Oxypipitzahoinsäure mit konz. Schwefelsäure auf 60—80° (MYLIUS, *B.* **18**, 944). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, schwerer in Petroläther. Schwache Säure. — Wird durch Zn + HCl zu einem farblosen Körper reduziert. Liefert beim Erwärmen mit MILLONschem Reagens (Gemisch von Mercuro- und Mercurinitrat) eine granatrote Färbung. — $NaC_{15}H_{17}O_3$ (bei 60—70°). Goldgelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge. Wird durch CO_2 zersetzt.

8. 2.4.5-Trioxy-1³-oxo-1-[dodecen-(1¹)-yl]-benzol, n-Nonyl-[2.4.5-trioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2.4.5-trioxy-phenyl]-α-dodecylen $C_{18}H_{26}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$.

n-Nonyl-[2.4.5-trimethoxy-styryl]-keton $C_{21}H_{32}O_4 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot CO\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. *B.* Aus Asarylaldehyd und Methylnonylketon, gelöst in Alkohol, in Gegenwart von 10%iger Natronlauge (BECKSTROEM, *Ar.* **242**, 102). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 97,5°. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol.

n-Nonyl-[2.4.5-trimethoxy-styryl]-ketoxim $C_{21}H_{33}O_4N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. F: 86° (B.).

n-Nonyl-[2.4.5-trimethoxy-styryl]-keton-semicarbazon $C_{22}H_{35}O_4N_3 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CH:CH\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot [CH_2]_8\cdot CH_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 151—152° (B.).

---

[1]) In einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit (*A.* **395**, 15) zeigen FICHTER, JETZER, LEEPIN, daß der Oxypipitzahoinsäure die Konstitution $C_6H_{13}\cdot C{<}{C(OH)\cdot CO \atop CO\cdot C(OH)}{>}C\cdot CH:CH\cdot CH_3$ zukommt.

[2]) Perezinon ist nach FICHTER, JETZER, LEEPIN (*A.* **395**, 18) $C_6H_{13}\cdot C{<}{C(OH)\cdot CO \atop CO\text{——}C}{>}C{\smallsetminus}CH$ mit Ring $C\text{—}H_2C\text{——}CH{=}CH$.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_6O_4$.

1. ***5.6-Dioxy-1.2-dioxo-hydrinden*** $C_9H_6O_4 = (HO)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>CO$.

5.6-Dimethoxy-1-oxo-2-oximino-hydrinden, 5.6-Dimethoxy-2-oximino-hydrindon-(1) $C_{11}H_{11}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>C:N \cdot OH$. *B.* Aus 5.6-Dimethoxy-1-oxo-hydrinden in Methylalkohol mit Isoamylnitrit und Salzsäure bei 50° (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1081). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich gegen 240° (P., R.). Löst sich in verd. Kalilauge mit tiefgelber Farbe (P., R.). — Wird in alkal. Lösung durch Kaliumpermanganat zu 4.5-Dimethoxy-phthalsäure oxydiert (P., R.). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 5.6-Dimethoxy-1-oxo-2-amino-hydrinden (ROBINSON, *Soc.* **95**, 2173). Läßt sich durch Behandlung mit PCl_5 und darauf mit Wasser in 4.5-Dimethoxy-2-carboxy-phenylessigsäure überführen (P., R.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (P., R.). Gibt in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ eine orange Färbung, die sich beim Erwärmen vertieft, beim Erkalten sich wieder abschwächt (P., R.).

2. ***4.5-Dioxy-1.3-dioxo-hydrinden*** $C_9H_6O_4 = (HO)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>CH_2$.

4.5-Dimethoxy-1.3-dioxo-hydrinden $C_{11}H_{10}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<^{CO}_{CO}>CH_2$. *B.* Durch 12-stdg. Stehenlassen der mit Salzsäure angesäuerten und mit Äther durchgeschüttelten konz. wäßr. Lösung des Natriumsalzes des 4.5-Dimethoxy-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylesters (LANDAU, *B.* **31**, 2092). — Nädelchen (aus viel Ligroin). F: 113—115°. Löslich in heißem Wasser. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Tetramethoxy-[anhydrobisdiketohydrinden] (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 876) über.

$$(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<^{C\!=\!=\!=\!=C<^{CO}_{CO}>C_6H_2(O \cdot CH_3)_2}_{CO>CH_2}$$

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_4$.

1. ***2-Oxy-1¹.1².1³-trioxo-1-butyl-benzol, Methyl-[2-oxy-phenyl]-triketon, α.β.γ-Trioxo-α-[2-oxy-phenyl]-butan*** $C_{10}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

Methyl-[2-methoxy-phenyl]-triketon, α.β.γ-Trioxo-α-[2-methoxy-phenyl]-butan $C_{11}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus der Verbindung $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3):N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (erhältlich aus 2-Methoxy-benzoylaceton und 4-Nitroso-dimethylanilin) in Äther durch verd. Schwefelsäure (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2720). — Strohgelbe Würfel (aus Essigester). F: 78°. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Reduziert FEHLINGsche Lösung, Kupferacetat- und Kupfersulfatlösung. Gibt in Benzol mit Ammoniak 2-Methoxy-benzamid. Liefert in Alkohol mit o-Phenylendiamin 3-[2-Methoxy-phenyl]-2-acetyl-chinoxalin. Gibt mit Semicarbazid das Monosemicarbazon $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, mit Phenylhydrazin das Monophenylhydrazon $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Liefert mit 4-Nitro-benzylcyanid in Gegenwart von etwas Piperidin die Verbindung $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(OH)(CO \cdot CH_3) \cdot CH(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. — Unterschichtet man die Lösung in thiophenhaltigem Benzol mit konz. Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsstelle ein dunkelroter Ring. — Besitzt einen scharf beißenden Geschmack.

Oxim, α.γ-Dioxo-β-oximino-α-[2-methoxy-phenyl]-butan, α-Isonitroso-α-[2-methoxy-benzoyl]-aceton $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methoxy-benzoylaceton in Natronlauge durch Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2719). — Blättchen (aus heißem Wasser). Sintert bei 159°; schmilzt bei 163,5°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

γ-Semicarbazon des α.β.γ-Trioxo-α-[2-methoxy-phenyl]-butans $C_{12}H_{13}O_4N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C(CH_3):N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Methyl-[2-methoxy-phenyl]-triketon in der üblichen Weise (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2722). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 188,5°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Essigester, Aceton und Alkohol, unlöslich in Ligroin, Petroläther, Äther und Wasser. — Gibt mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung das Semicarbazon des 3-[2-Methoxy-phenyl]-2-acetyl-chinoxalins.

2. ***3.4-Dioxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)***, ***$\beta^2.\alpha^2$-Dioxy-$\alpha^1.\beta^1$-diketo-tetrahydronaphthalin*** $C_{10}H_8O_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO——CO}{CH(OH)\cdot CH\cdot OH}$. *B.* Man verreibt 10 g β-Naphthochinon mit 200 g Wasser, fügt 110—115 ccm Chlorkalklösung (3,6% HClO enthaltend) hinzu und schüttelt die Lösung wiederholt mit Äther aus (ZINCKE, *B.* **25**, 1175). — Nadeln (aus Äther + Benzin). F: 95—96°; leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in $CHCl_3$, Benzin und Benzol, etwas leichter löslich in Äther (Z., *B.* **25**, 1176). — Verliert im Wasserstoffstrom bei 100—103° 1 Mol. Wasser unter Bildung eines Produktes, das mit Wasser die ursprüngliche Verbindung zurückliefert (Z., *B.* **25**, 1177). Reduziert in wäßr. Lösung Silbernitrat langsam zu metallischem Silber, rasch und unter Spiegelbildung tritt die Reduktion auf Zusatz von etwas Ammoniak ein; auch Eisenchlorid und Kaliumferricyanid werden in wäßr. Lösung beim Erwärmen reduziert (Z., *B.* **25**, 1177). Gibt mit Chlorkalklösung das Lacton der β-[2-Carboxy-phenyl]-glycerinsäure $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO——O}{CH(OH)\cdot CH\cdot CO_2H}$ (Syst. No. 2624) (Z., *B.* **25**, 1176). Wird beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren teilweise in Isonaphthazarin (S. 411) übergeführt (Z., *B.* **25**, 1170, 1176). Gibt beim Lösen in verd. Natronlauge glatt 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 300) (Z., *B.* **25**, 1171, 1177). Dioxydioxonaphthalintetrahydrid liefert in verd. Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin das 3-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (S. 298) (Z., *B.* **25**, 1173). Gibt mit Acetylchlorid eine Verbindung $C_{12}H_9O_4Cl$ (?) (s. u.) (Z., *B.* **25**, 1177). Gibt mit Anilin in alkoh. Lösung 2-Anilino-naphthochinon-(1.4), in Eisessiglösung 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Z., *B.* **25**, 1178). Mit o-Phenylendiamin in Alkohol entsteht Naphthophenazinoxyd $C_{16}H_{10}ON_2$ (Syst. No. 4498), das beim Behandeln mit Säuren in das 10-Oxy-ang-naphthophenazin nebenstehender Formel (Syst. No. 3516) übergeht (Z., *B.* **26**, 617). Analog verläuft die Reaktion mit 3.4-Diamino-toluol (Z., *B.* **25**, 1178; **26**, 617).

N N OH

Verbindung $C_{12}H_9O_4Cl$(?) $\left(\text{vielleicht } C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO————CO}{CH(O\cdot CO\cdot CH_3)-CHCl}\right)$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 3.4-Dioxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) mit Acetylchlorid (ZINCKE, *B.* **25**, 1175, 1177). — Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt bei etwa 131—132° unter Zersetzung. Löst sich in verd. Natronlauge unter Bildung von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4).

3. ***5.6-Dioxy-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)*** $C_{10}H_8O_4 = (HO)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH_2}{CO\cdot CH_2}$.

2.3-Dichlor-5.6-dioxy-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4), Naphthazarindichlorid $C_{10}H_6O_4Cl_2 = (HO)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CHCl}{CO\cdot CHCl}$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in ein Gemenge aus 1 Tl. Naphthazarin und 20 Tln. $CHCl_3$ unter Kühlung (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 41). — Dunkelgelbe Prismen (aus $CHCl_3$). Zersetzt sich bei 220°. Schwer löslich in Äther und Benzin, ziemlich leicht in $CHCl_3$, Eisessig, Benzol, Aceton. — Beim Kochen mit Alkohol oder mit Eisessig und wäßr. Natriumacetatlösung entsteht Chlornaphthazarin (S. 413).

4. ***5.6-Dioxy-1.2[1]-dioxo-2-methyl-hydrinden, 5.6-Dioxy-hydrindon-(1)-aldehyd-(2)*** bezw. ***5.6.2[1]-Trioxy-1-oxo-2-methylen-hydrinden, 5.6-Dioxy-2-oxymethylen-hydrindon-(1)*** $C_{10}H_8O_4 = (HO)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>CH\cdot CHO$ bezw. $(HO)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>C:CH\cdot OH$.

5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1)-aldehyd-(2) bezw. **5.6-Dimethoxy-2-oxymethylen-hydrindon-(1)** $C_{12}H_{12}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>CH\cdot CHO$ bezw. $(CH_3\cdot O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>C:CH\cdot OH$. *B.* Man setzt 12 g Ameisensäureester zur Lösung von 5 g 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) in 100 ccm Lösung, trägt langsam 10 g Natriumamid ein, erwärmt $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade, behandelt mit Eis und macht die wäßr. Lösung salzsauer (ENGELS, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **93**, 1152). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). Erweicht bei 155°; ist bei 170° völlig geschmolzen. — Gibt mit PCl_5 5.6-Dimethoxy-2-chlormethylen-hydrindon-(1). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid grün.

3. 3.4-Dioxy-$1^3.1^{2^1}$-dioxo-1-[1^2-ätho-buten-(1^1)-yl]-benzol, ms-[3.4-Dioxy-benzal]-acetylaceton $C_{12}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:C(CO \cdot CH_3)_2$.

ms-[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-acetylaceton, ms-Vanillal-acetylaceton $C_{13}H_{14}O_4 = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH:C(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5 g Vanillin und 4 g Acetylaceton in Gegenwart von Diäthylamin bei 50—60° (KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4480). — Schwefelgelbe Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 135°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform in der Kälte, sehr leicht in der Wärme, schwer löslich in Ligroin und Wasser, unlöslich in kaltem, schwer in warmem Äther und Benzol.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_4$.

1. *2.3-Dioxy-naphthochinon-(1.4) bezw. 3.4-Dioxy-naphthochinon-(1.2)* $C_{10}H_6O_4 = C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot OH\\ CO\cdot \overset{||}{C}\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{—}CO\\ C(OH):\overset{|}{C}\cdot OH\end{matrix}$, ***Isonaphthazarin.*** *B.* Man schüttelt eine Lösung von unterchloriger Säure (dargestellt durch Zusammengeben eines Gemisches von 35 g Chlorkalk und 135 g Wasser mit einer Lösung von 26 g Pottasche in 40 g Wasser und Versetzen der nach zwei Stunden filtrierten Lösung mit 20 g Borsäure) mit 2,5 g β-Naphthochinon, ohne zu kühlen; man versetzt, sobald die Lösung hellorangegelb geworden ist, mit konz. Salzsäure und kocht, bis die Farbe der Lösung in Dunkelrot umschlägt (BAMBERGER, KITSCHELT, *B.* **25**, 134). Man gibt zu β-Naphthochinon, das mit Wasser angerührt ist, so viel verd. Chlorkalklösung, als zur Lösung des Chinons nötig ist, säuert die filtrierte Lösung mit Salzsäure an und läßt das Filtrat einige Tage an der Luft stehen (ZINCKE, SCHARFENBERG, *B.* **25**, 400, 409; vgl. Z., *B.* **25**, 1168; Z., OSSENBECK, *A.* **307**, 4). Beim Erwärmen von 4.4-Dichlor-1.2.3-trioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 867) mit konz. Schwefelsäure (Z., NOACK, *A.* **295**, 17). Aus 3.4-Dioxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren (Z., *B.* **25**, 1170, 1176). Durch Oxydation von 2.3-Dioxy-1.4-diamino-naphthalin mit $FeCl_3$ (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M.* **23**, 525). Durch Erhitzen von 2-Oxy-3-amino-naphthochinon-(1.4) mit verd. Salzsäure auf 170—180° (DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1322). Beim Erhitzen von 2-Oxy-3-anilino-naphthochinon-(1.4) in Eisessig mit Brom (Z., *B.* **25**, 3606). Beim Erhitzen des Anhydrids des 2.3-Dioxy-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\text{—}CH\\ CO\text{—}CH\end{matrix}>O$ (Syst. No. 2480) mit Wasser auf 130—140° (Z., *B.* **25**, 3603). — *Darst.* Man verreibt aus 300 g β-Naphtholorange $HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ dargestelltes β-Naphthochinon noch feucht mit 800 ccm Wasser und läßt eine Chlorkalklösung, die ca. 4% HClO enthält, zutropfen, bis alles gelöst ist; dann säuert man mit Essigsäure an, fügt 5 ccm verd. Salzsäure hinzu und erhitzt zum Sieden (Z., O., *A.* **307**, 11). — Orangerote Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer (B., K.); braune metallisch glänzende Blättchen (aus Eisessig), rote Nadeln (aus Toluol) (Z., O.). F: 276° (B., K.), 280° (Z., O.). Sublimiert in roten metallglänzenden Nadeln (B., K.) oder Blättchen (Z., O.). Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in heißem Wasser, in Alkohol und $CHCl_3$, sehr schwer in Äther und Benzol (B., K.). Löst sich in Natronlauge mit kornblumenblauer Farbe, in Soda und Ammoniak mit veilchenblauer (B., K.). — Wird in alkal. Lösung beim Stehen an der Luft unter Entfärbung der Lösung zu 2-Carboxy-phenylglyoxylsäure $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ oxydiert (Z., O.). Gibt bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,2) oder Chlor 1.2.3.4-Tetraoxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Z., O.). Wird von heißer verd. Salpetersäure (D., M.) oder von Chlorkalklösung (Z., *B.* **25**, 410; Z., O., *A.* **307**, 21) zu Phthalsäure oxydiert. Durch vorsichtige Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure oder Salzsäure entsteht 1.2.3.4-Tetraoxy-naphthalin, durch energische Reduktion 1.2.3-Trioxy-naphthalin (Z., O.). — $Ag_2C_{10}H_4O_4$. Graublaue Fällung; nimmt nach dem Trocknen messingfarbenen Glanz an (D., M.). — $BaC_{10}H_4O_4$. Schwarzvioletter Niederschlag (D., M.). — $PbC_{10}H_4O_4$. Dunkelblauer Niederschlag (D., M.).

Bis-[2-oxy-3.4-dioxo-3.4-dihydro-naphthyl-(1)]-äther (?) $C_{20}H_{10}O_7$ (s. nebensteh. Formel). $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot CO\\ C\text{=}\overset{|}{C}\cdot OH\end{matrix}$ $\begin{matrix}OC\cdot CO\\ HO\cdot \overset{|}{C}\text{=}C\end{matrix}>C_6H_4$ (?) (beide C durch —O— verbunden) *B.* Durch Oxydation von 2.3-Dioxy-1-amino-naphthalin mit $FeCl_3$ (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *C.* **1902** I, 934; *M.* **23**, 522). — Gelbrote Blättchen. Zersetzt sich gegen 250°. In Alkalien mit blauvioletter Farbe löslich; durch Säuren wieder fällbar.

Isonaphthazarin-monoacetat $C_{12}H_8O_5 = C_{10}H_4O_2(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Isonaphthazarin und Acetylchlorid (ZINCKE, OSSENBECK, *A.* **307**, 13). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 172°. Schwer löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol.

Isonaphthazarin-diacetat $C_{14}H_{10}O_6 = C_{10}H_4O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Isonaphthazarin und Essigsäureanhydrid (Z., O., *A.* **307**, 13; vgl. DIEHL, MERZ, *B.* **11**, 1324). — Fast weiße Nadeln (aus Benzol). F: 105°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Benzol.

2. ***2.5-oder 2.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4.5-oder 4.8-Dioxy-naphthochinon-(1.2)*** $C_{10}H_6O_4 = HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot OH\\CO\cdot CH\end{matrix}$ bezw. $HO\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CO—CO\\C(OH):CH\end{matrix}$, ***Oxyjuglon.*** *B.* Bei der Oxydation von 1.4.5-Trioxy-naphthalin durch Ferricyankalium und Natronlauge (MYLIUS, *B.* **18**, 469). Beim Stehen einer alkal. Lösung von Juglon (S. 308) an der Luft (M.). Beim Erhitzen von 5-Oxy-2 oder 3-dimethylamino-naphthochinon-(1.4) mit konz. Salzsäure (M.). — *Darst.* Man trägt allmählich 10 g mit Wasser angerührtes 1.4.5-Trioxy-naphthalin in die kalte Lösung von 100 g Ferricyankalium und 30 g NaOH in 1 Liter Wasser ein, säuert nach 10 Minuten mit Schwefelsäure an, kocht den getrockneten Niederschlag mit Benzol aus, filtriert und verdunstet die Benzollösung. Den Rückstand löst man in heißer 10%iger Natronlauge und zerlegt das auskrystallisierte Natriumsalz durch Salzsäure oder Schwefelsäure (M.). — Citronengelbe Tafeln (aus Eisessig). Zersetzt sich unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung gegen 220°. Läßt sich bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt in Tafeln sublimieren. Fast unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Benzol, leicht in $CHCl_3$ und Aceton. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelbroter Farbe. Die Lösungen in Alkalien färben die Haut blutrot. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe. — $Na_2C_{10}H_4O_4$. Ziegelrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und in konz. Natronlauge. — $CuC_{10}H_4O_4$ (bei 100°). Carminroter, amorpher Niederschlag, der bei 100° fast schwarz erscheint. — $Ag_2C_{10}H_4O_4$. Niederschlag.

3. ***5.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4), Naphthazarin*** $C_{10}H_6O_4 = (HO)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\cdot CH\\CO\cdot CH\end{matrix}$. *B.* Man erhitzt 1.5-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 558) mit rauchender Schwefelsäure auf 200°, verdünnt nach dem Erkalten mit siedendem Wasser und läßt 48 Stunden stehen (DE AGUIAR, BAYER, *B.* **4**, 253). Man erhitzt 1.5-Dinitro-naphthalin mit rauchender Schwefelsäure auf 200°, trägt Zink ein, wobei man die Lösung auf der angegebenen Temperatur hält, verdünnt die schwefelsaure Lösung mit Wasser und kocht oder läßt die Lösung einige Zeit bei Zimmertemperatur stehen (ROUSSIN, *C. r.* **52**, 1034; *J.* **1861**, 955; LIEBERMANN, *B.* **3**, 905; *A.* **162**, 330; DE AG., BAYER, *B.* **4**, 251). Man gibt zu 1.5-Dinitro-naphthalin in schwach rauchender Schwefelsäure poröse Körper (Kieselgur, Tierkohle), läßt 2 Stdn. stehen, erwärmt auf dem Wasserbade, bis die Entwicklung von schwefliger Säure aufhört, verdünnt mit Wasser und erhitzt zum Sieden (OESINGER & Co., D. R. P. 84892; *Frdl.* **4**, 347). Man gibt zu einer 40° warmen Lösung von 1.5-Dinitro-naphthalin in Schwefelsäuremonohydrat eine Schwefelsesquioxydlösung, erhalten durch Lösen von 1 Tl. Schwefel in 10 Tln. rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt, verdünnt mit Wasser, filtriert und kocht das Filtrat, bis die Farbe von Blau in Rot übergegangen ist (BAYER & Co., D. R. P. 71386, 77330; *Frdl.* **3**, 271; **4**, 346). Man erhitzt 1.8-Dinitro-naphthalin in Schwefelsäure von 66° Bé mit einer reduzierenden Substanz (Anilin, α-Naphthylamin, Phenylhydrazin, Zinn) auf 125—130°, gießt die Schmelze in Eiswasser und kocht die filtrierte Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 76922; *Frdl.* **4**, 344). Man reduziert 1.8-Dinitro-naphthalin in Schwefelsäure von 66° Bé bei 130° auf elektrochemischem Wege, gießt die Schmelze in Eiswasser und kocht die filtrierte Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 79406; *Frdl.* **4**, 345). Beim Kochen des 6-Oxy-5-amino-naphthochinon-(1.4)-monoimids-(1) („Naphthazarin-Zwischenprodukt aus 1.5-Dinitro-naphthalin", Syst. No. 1878) mit verd. Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 76922, 108551; *Frdl.* **4**, 344; **5**, 318; vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Bd. V [Berlin 1901], S. 242). Beim Kochen des 6-Oxy-5-amino-naphthochinon-(1.4)-monoimids-(4) („Naphthazarin-Zwischenprodukt aus 1.8-Dinitro-naphthalin", Syst. No. 1878) mit verd. Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 76922; *Frdl.* **4**, 344). Man reduziert 1.2.5.8-Tetranitro-naphthalin mit Zinn und rauchender Salzsäure, kocht das hierbei erhaltene Zinndoppelsalz in wäßr. Lösung mit 10%iger Natronlauge und erhitzt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle mit verd. Salzsäure (WILL, *B.* **28**, 2234). Man reduziert einen Disazofarbstoff des 1.8-Dioxy- oder 1.8-Diamino-naphthalins und oxydiert das Reduktionsprodukt (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *M.* **23**, 518).

Bräunlichrote Nadeln mit grünlichem Goldglanz (durch Sublimation) (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 35); braune Nadeln mit grünem Flächenglanz (aus Alkohol) (LIEB., *A.* **162**, 331). Wenig löslich in Äther und in kochendem Wasser (LIEB., *A.* **162**, 331), ziemlich schwer mit roter

Farbe in Alkohol, leichter in Eisessig (Z., SCHM., *A.* **286**, 35). Löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe (LIEB., *B.* **3**, 906; *A.* **162**, 331). Die Barium-, Calcium- und Bleiniederschläge sind blau. Tonerde gibt einen carmoisinroten, Eisenoxyd einen graublauen Lack (LIEB., *A.* **162**, 331). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot (LIEB., *A.* **162**, 331). — Wird durch Braunstein und konz. Schwefelsäure zu 5.6.8-Trioxy-naphthochinon-(1.4) (Naphthopurpurin) oxydiert (JAUBERT, *C. r.* **129**, 684). Erhitzt man Naphthazarin in wäßr. Lösung mit mehr als 2 Mol.-Gew. NaOH, bis die Lösung fuchsinrot geworden ist, und versetzt dann mit Schwefelsäure, so scheidet sich Naphthopurpurin ab (B. A. S. F., D. R. P. 167641; *Frdl.* **8**, 378; *C.* **1906** I, 1126). Naphthazarin liefert beim Kochen mit HNO_3 (D: 1,2) Oxalsäure, aber keine Phthalsäure (LIEB., *A.* **162**, 334). Gibt bei der Reduktion mit Zinn, wenig Eisessig und Salzsäure 1.2.5.8-Tetraoxy-naphthalindihydrid (Bd. VI, S. 1162) (LIEB., *B.* **28**, 1458). Die Reduktion in Alkohol mit Zinnchlorür und etwas Salzsäure auf dem Wasserbade führt zu 1.2.5.8-Tetraoxy-naphthalin (Z., SCHM.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub entsteht 1.2.5.8-Tetraacetoxy-naphthalin (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **27**, 3463). Naphthazarin gibt beim Leiten seiner Dämpfe über glühenden Zinkstaub Naphthalin (LIEB., *B.* **3**, 906; *A.* **162**, 333). Wird in Chloroform durch Chlor in 2.3-Dichlor-5.6-dioxy-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) übergeführt (Z., SCHM.). Verbindet sich mit Disulfiten zu wasserlöslichen Verbindungen (Natriumdisulfitverbindung = Alizarinschwarz S), die die chromgebeizte Faser grau bis schwarz anfärben (B. A. S. F., D.R.P. 41518; *Frdl.* **1**, 570). Gibt mit Schwefel und Schwefelalkalien bei Gegenwart von Chlorzink einen rotvioletten Baumwollfarbstoff, der mit Metallsalzen ein echtes Schwarz liefert (Höchster Farbw., D. R. P. 119248; *Frdl.* **6**, 793; *C.* **1901** I, 807). Naphthazarin kondensiert sich mit Diphenylcarbinol in eisessigschwefelsaurer Lösung zu 5.6- oder 7.8-Dioxy-2-benzhydryl-naphthochinon-(1.4) $(HO)_2C_{10}H_3O_2\cdot CH(C_6H_5)_2$ (S. 486) (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2152). Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Z., SCHM.) sowie mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure oder $ZnCl_2$ (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 348) Naphthazarindiacetat. Kondensiert sich mit aromatischen Aminen zu Farbstoffen, die sich leicht sulfurieren lassen und auch durch Behandeln mit Sulfiten oder Disulfiten der Alkalien wasserlösliche Verbindungen liefern (B. A. S. F., D. R. P. 101152, 101525; *Frdl.* **5**, 325, 327; *C.* **1899** I, 1056). Gibt mit den Sulfonsäuren aromatische Amine in wäßr. Suspension und in Gegenwart von Borsäure blauschwarze lösliche Farbstoffe (B. A. S. F., D. R. P. 157684; *Frdl.* **8**, 377; *C.* **1905** I, 483).

Natriumsalz. Kupferrote metallglänzende Blättchen (Z., SCHM.). — Verbindung von Naphthazarin mit Kaliumacetat $2C_{10}H_6O_4 + KC_2H_3O_2$. Schwarzrotes amorphes Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser mit purpurroter Farbe (PERKIN, WILSON, *Soc.* **83**, 140).

5.6-Diacetoxy-naphthochinon-(1.4), Naphthazarindiacetat $C_{14}H_{10}O_6 = C_{10}H_4O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von Naphthazarin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 36). Aus Naphthazarin beim Eintragen in ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure oder eine Lösung von $ZnCl_2$ in Essigsäureanhydrid (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 348). — Goldgelbe, glänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 189° (Z., SCHM.), 191° (LIEBERMANN, *B.* **28**, 1457). Löslich in heißem Eisessig, in Benzol und Chloroform; schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton (Z., SCHM.). — Gibt bei längerem Behandeln mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure das 1.2.4.5.6- oder 1.2.4.7.8-Pentaacetoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 1189) (T., W.).

5.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4)-dioxim, Naphthazarindioxim $C_{10}H_8O_4N_2 = C_{10}H_4(OH)_2(:N\cdot OH)_2$. *B.* Aus Naphthazarin in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und einigen Tropfen Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 170° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **27**, 3464). — Hellbraune Nädelchen (aus verd. Alkohol). Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in $CHCl_3$.

2 oder 3-Chlor-5.6-dioxy-naphthochinon-(1.4), Chlornaphthazarin $C_{10}H_5O_4Cl = C_{10}H_3ClO_2(OH)_2$. *B.* Man erwärmt die Lösung von 1 Tl. Naphthazarindichlorid (S. 410) in 12 Tln. heißem Eisessig mit einer gesättigten wäßr. Lösung von überschüssigem Natriumacetat längere Zeit auf dem Wasserbade und fällt dann mit Wasser (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 42). — Schwarzgrüne, metallschimmernde Nadeln (aus Eisessig). F: 176°. Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Beim Einleiten von Chlor in die eisessigsaure Lösung entsteht das 3.3.4.4.6.7-Hexachlor-1.2.5.8-tetraoxo-naphthalin-hexahydrid-(1.2.3.4.5.8) (Bd. VII, S. 888).

Diacetat $C_{14}H_9O_6Cl = C_{10}H_3ClO_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des 2 oder 3-Chlor-5.6-dioxy-naphthochinons-(1.4) mit Essigsäureanhydrid (Z., SCHM., *A.* **286**, 43). Bei der Einw. von Chlor auf 5.6-Diacetoxy-naphthochinon-(1.4) (Z., SCHM.). — Goldgelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid). F: 192°.

2.3.7.8-Tetrachlor-5.6-dioxy-naphthochinon-(1.4), Tetrachlornaphthazarin $C_{10}H_2O_4Cl_4 = (HO)_2C_6Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CCl}{CO\cdot CCl}$. *B.* Aus 3.3.4.4.6.7-Hexachlor-1.2.5.8-tetraoxo-naphthalin-hexahydrid-(1.2.3.4.5.8) durch vorsichtige Reduktion in heißem Eisessig mit Zinnchlorür oder neben Dichlormaleinsäure durch Erhitzen mit Salzsäure auf 160° (Z., SCHM., *A.* **286**, 45). Aus 3.4.6.7-Tetrachlor-1.2.5.8-tetraoxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.5.8) (Bd. VII, S. 891) beim Kochen mit Eisessig und etwas Zinnchlorür oder beim Erwärmen mit Alkali oder beim Erhitzen mit Salzsäure (Z., SCHM., *A.* **286**, 52). — Dunkelrote, metallglänzende Tafeln oder flache Nadeln (aus Eisessig). F: 244°. Schwer löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Äther. Die Salze sind tiefblau. — Wird durch Reduktionsmittel, z. B. Zinnchlorür, zunächst in das entsprechende Chinhydron und dann jedenfalls in Tetrachlortetraoxynaphthalin übergeführt; bei weitergehender Reduktion, z. B. mit Zinkstaub, in alkoh. oder essigsaurer Lösung kann alles Chlor eliminiert werden. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub bis zur Entfärbung wird das Tetraacetat des 3.4.6.7-Tetrachlor-1.2.5.8-tetraoxy-naphthalins erhalten. Tetrachlornaphthazarin liefert mit Chlor oder Chlorkalk 3.3.4.4.6.7-Hexachlor-1.2.5.8-tetraoxo-naphthalin-hexahydrid-(1.2.3.4.5.8). Gibt beim Erhitzen der essigsauren Lösung mit Anilin ein Trichlor-anilino-naphthazarin $C_{10}O_2Cl_3(OH)_2\cdot NH\cdot C_6H_5$. Beim Kochen der alkoh. Lösung mit o-Phenylendiamin entsteht 5.6.10-Trichlor-7.8.9-trioxy-ang.-naphthophenazin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3553).

Cl; HO; Cl; HO; N; HO; N; Cl

Diacetat $C_{14}H_6O_6Cl_4 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6Cl_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CCl}{CO\cdot CCl}$. *B.* Beim Kochen des 2.3.7.8-Tetrachlor-5.6-dioxy-naphthochinons-(1.4) mit Essigsäureanhydrid (Z., SCHM., *A.* **286**, 48). — Goldgelbe Nadeln und Blättchen (aus Eisessig). F: 244°.

4. ***6.7-Dioxy-naphthochinon-(1.4)*** $C_{10}H_6O_4 = (HO)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CO\cdot CH}$. *B.* Man spaltet ein Azoderivat des 1.6.7-Trioxy-naphthalins durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von etwas Zinn und oxydiert das so entstehende 1.6.7-Trioxy-4-amino-naphthalin mit $FeCl_3$ (FRIEDLÄNDER, SILBERSTERN, *C.* **1902** I, 934; *M.* **23**, 532). — Braunrote Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Löslich in Alkalicarbonaten mit violetter Farbe, in Natronlauge mit grüner Farbe, die beim Erwärmen verschwindet. — Färbt Metallbeizen nur schwach an.

6.7-Diacetoxy-naphthochinon-(1.4) $C_{14}H_{10}O_6 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CH}{CO\cdot CH}$. *B.* Beim Kochen von 6.7-Dioxy-naphthochinon-(1.4) mit Essigsäureanhydrid (F., S., *C.* **1902** I, 934; *M.* **23**, 533). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Essigsäure). Färbt sich bei 55° dunkel, schmilzt bei 65—67°.

5. ***6-Oxy-1.2.3-trioxo-4-methyl-hydrinden*** $C_{10}H_6O_4 = HO\cdot C_6H_2(CH_3)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>CO$.

5.7-Dibrom-6-oxy-2.2-diäthoxy-1.3-dioxo-4-methyl-hydrinden, Dibromdiäthoxycarminon $C_{14}H_{14}O_5Br_2 = HO\cdot C_6Br_2(CH_3)<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 2 g α-Bromcarmin (S. 297) mit 3 g trocknem Ag_2O in Alkohol (LIEBERMANN, LANDAU, *B.* **34**, 2163). — Gelbe Nadeln. F: 182—184°. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. — Färbt Wolle schwach gelblich, Beizen nicht an.

2. **3.7-Dioxy-5-methyl-naphthochinon-(1.4)** $C_{11}H_8O_4$ (Formel I).

I. CH_3; CO; C·OH; HO·; CO; CH

II. CH_3; Br; CO; C·OH; HO·; CO; CBr; Br

2.6.8-Tribrom-3.7-dioxy-5-methyl-naphthochinon-(1.4)[1]), **β-Bromcarmin** $C_{11}H_5O_4Br_3$ (Formel II). Zur Konstitution vgl.: v. MILLER, ROHDE, *B.* **26**, 2655; DIMROTH,

[1]) Die Richtigkeit dieser Auffassung wird in einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] veröffentlichten Arbeit von DIMROTH (*A.* **399**, 5) festgestellt.

B. **42**, 1619. — *B.* Neben α-Bromcarmin (S. 297) beim Erwärmen von 1 Tl. Carminsäure (Syst. No. 4866) in 20 Tln. 5%iger Essigsäure mit 2 Tln. Brom (WILL, LEYMANN, *B.* **18**, 3182; v. MILLER, ROHDE, *B.* **26**, 2662). — *Darst.* Man löst 5 g Carminsäure in 50 g 50%iger Essigsäure und trägt bei Zimmertemperatur unter Rühren 16 g Brom allmählich ein; nach 15-stdg. Stehen im Eisschrank wird überschüssiges Brom durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen der Lösung entfernt; nach dem Abfiltrieren von etwas α-Bromcarmin wird die Flüssigkeit in viel Eiswasser eingetragen; der hierbei ausfallende hellgelbliche Niederschlag wird auf Ton getrocknet und dann unter Kühlung in wenig 33%ige Kalilauge eingetragen; nach kurzem Erwärmen scheidet sich das braunrote Kaliumsalz ab, das noch feucht mit verd. Salzsäure zerlegt wird; schließlich wird das β-Bromcarmin aus kaltem Aceton durch Wasser ausgespritzt (LIEBERMANN, HÖRING, WIEDERMANN, *B.* **33**, 156). — Orangegelbe Nadeln (aus Aceton); schmilzt unter völliger Zersetzung, bei 238° (v. M., R.). Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ auf dem Wasserbade Dibrom-oxy-methyl-carboxy-phenylglyoxylsäure $(CH_3)(HO)C_6Br_2(CO_2H)\cdot CO\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1455) und 4.6-Dibrom-5-oxy-3-methyl-phthalsäure (WILL, LEY.). Liefert in Sodalösung (2 Mol.-Gew. Na_2CO_3 enthaltend) mit 1 Mol.-Gew. Brom in Wasser bei 0° 2.2.4.6-Tetrabrom-1.5-dioxy-3-oxo-7-methyl-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 1437) (v. M., R.). Gibt beim Erwärmen mit einem Überschuß von Brom in 50%iger Essigsäure α-Bromcarmin (v. M., R.). Wird in Natronlauge durch Zinkstaub auf dem Wasserbade zu 2.4-Dibrom-3.5.8-trioxy-1-methyl-naphthalin[1]) reduziert (v. M., R.). — $K_2C_{11}H_3O_4Br_3$. Rotes Pulver, unlöslich in Kalilauge (WILL, LEY.).

3. α.α'-Bis-[4-oxo-cyclohexadien-(2.5)-yl]-äthylenglykol $C_{14}H_{14}O_4$ = $OC\langle{CH:CH \atop CH:CH}\rangle CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot HC\langle{CH:CH \atop CH:CH}\rangle CO$.

Dimethyläther, chinoider α.α'-Dimethyläther des 4.4'.α.α'-Tetraoxy-dibenzyls $C_{16}H_{18}O_4 = OC\langle{CH:CH \atop CH:CH}\rangle CH\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot HC\langle{CH:CH \atop CH:CH}\rangle CO$ s. Bd. VI, S. 1169.

4. 3-Oxy-2-[γ-oxy-isoamyl]-naphthochinon-(1.4) bezw. **4-Oxy-3-[γ-oxy-isoamyl]-naphthochinon-(1.2)** $C_{15}H_{16}O_4 = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2 \atop CO\cdot C\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4\langle{C(OH):C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2 \atop CO\text{---}CO}$, **Oxydihydrolapachol.** Zur Konstitution vgl. HOOKER, *Soc.* **69**, 1361. — *B.* Man erwärmt 8 g β-Lapachon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2481) mit 4 g KOH in 150 ccm Wasser; man fällt die Lösung durch Essigsäure (HOOKER, *Soc.* **61**, 628). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 125°; sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (H., *Soc.* **61**, 629). — Wird von verd. Mineralsäuren rasch in β-Lapachon umgewandelt (H., *Soc.* **61**, 629). Löst sich in konz. Salzsäure unter Bildung von Chlordihydrolapachol (S. 311) (H., *Soc.* **61**, 631). — Silbersalz. Dunkelrote Nadeln (H., *Soc.* **61**, 631). — $Ca(C_{15}H_{15}O_4)_2$. Dunkelrote Nadeln; sehr wenig löslich in Wasser (H., *Soc.* **61**, 630). — $Ba(C_{15}H_{15}O_4)_2 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln (H., *Soc.* **61**, 629).

[Strukturformel β-Lapachon: O—C(CH₃)₂—CH₂—CH₂; C=C; CO—CO]

3-Oxy-2-[γ-oxy-isoamyl]-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **4-Oxy-3-[γ-oxy-isoamyl]-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)** $C_{15}H_{17}O_4N = C_6H_4\langle{CO\text{---}C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2 \atop C(:N\cdot OH)\cdot C\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4\langle{C(OH)=C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C(OH)(CH_3)_2 \atop C(:N\cdot OH)\cdot CO}$. *B.* Aus Oxydihydrolapachol, salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (HOOKER, WILSON, *Soc.* **65**, 722). — Gelbe Täfelchen und Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 165—170° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Wird von konz. Schwefelsäure in β-Lapachon-monoxim

---

[1]) Diese Konstitution wird in einer nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von ROHDE, DORFMÜLLER (*B.* **43**, 1366) der von v. MILLER, ROHDE (*B.* **26**, 2671) als Dibrom-tetraoxy-methyl-naphthalin aufgefaßten Verbindung erteilt.

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel]

(Formel I) (Syst. No. 2481) und wenig α-Lapachon-monoxim (Formel II) (Syst. No. 2481) übergeführt.

6(?)-Brom-3-oxy-2-[γ-oxy-isoamyl]-naphthochinon-(1.4) bezw. **7(?)-Brom-4-oxy-3-[γ-oxy-isoamyl]-naphthochinon-(1.2)** $C_{15}H_{15}O_4Br$ = $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2}{CO \cdot \overset{\|}{C} \cdot OH}$ bezw. $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH):C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(CH_3)_2}{CO \text{---} CO}$, **Bromoxydihydrolapachol.** *B.* Beim Kochen von Brom-α-lapachon (Formel III) (Syst. No. 2481) oder von Brom-β-lapachon (Formel IV) (Syst. No. 2481) mit 2%iger Natronlauge; man fällt die filtrierte Lösung durch verd. Essigsäure (HOOKER, *Soc.* **65**, 19). — Goldgelbe

III. [Strukturformel] IV. [Strukturformel]

Blättchen oder kompakte Krystalle (aus Alkohol). F: 164,5—165,5°. — Wird von konz. Schwefelsäure rasch in Brom-β-lapachon umgewandelt.

5. 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) („Benzal-bis-acetylaceton") $C_{17}H_{20}O_4 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \text{---------} CH(CO \cdot CH_3)}{C(OH)(CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3)}>CH \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. RABE, ELZE, *A.* **323**, 94; KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2118, 2144 Anm. — *B.* Bei 3-stdg. Stehen von 2 Mol.-Gew. Acetylaceton und 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd mit einigen Tropfen Piperidin (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 81). Aus Benzalacetylaceton und Acetylaceton in Gegenwart von Diäthylamin oder anderen Aminen (KN., WE., *A.* **281**, 81; vgl. auch KN., FABER, *B.* **31**, 2775; RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1176). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166° (KN., WE.). — Liefert beim Kochen seiner konz. alkoh. Lösung mit wäßr. konz. Salzsäure unter Rückfluß „Dimethyl-phenyl-m-biscyclohexenon" $C_{17}H_{16}O_2$ (Bd. VII, S. 776), beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in die Chloroformsuspension 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-on-(5) (KN., *B.* **36**, 2145). Wird beim Kochen mit wäßr. Kalilauge unter Bildung von Essigsäure und 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) gespalten (KN., WE.). Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin in siedender, wäßr.-alkoh. Lösung eine Verbindung $C_{17}H_{19}O_3N$ (s. u.) (KN., WE.). Gibt mit Hydrazinhydrat eine Pyrazolonverbindung $C_{17}H_{20}O_2N_2$ (Syst. No. 3635) (R., E., *A.* **323**, 111).

Verbindung $C_{17}H_{19}O_3N$ [vielleicht 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-oxim-(5) (vgl. KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4481)]. *B.* Aus äquimolekularen Mengen 1-Methyl-3-phenyl-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) und salzsaurem Hydroxylamin in siedender, wäßr.-alkoh. Lösung (KNOEVENAGEL, WERNER, *A.* **281**, 82). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 145°; fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, sehr leicht in $CHCl_3$ und Benzol (KN., WE.).

6. 1.4-Dioxy-3'.6'-dioxo-2.3.5.6.2'.4'.5'-heptamethyl-diphenylmethan-tetrahydrid-(1.4.3'.6')(?), Dihydrodidurochinon $C_{20}H_{26}O_4$ = $CH_3 \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3) \cdot CO}{CO \cdot C(CH_3)}>C \cdot CH_2 \cdot (HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):C(CH_3)}{C(CH_3):C(CH_3)}>CH \cdot OH$ (?).

Monoacetat $C_{22}H_{28}O_5$ = $CH_3 \cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3) \cdot CO}{CO \cdot C(CH_3)}>C \cdot CH_2 \cdot (HO)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3):C(CH_3)}{C(CH_3):C(CH_3)}>CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (?). *B.* Man reduziert Didurochinon $C_{20}H_{24}O_4$ (S. 427) in Alkohol mit Aluminiumamalgam, filtriert im Kohlensäurestrom, destilliert im Kohlensäurestrom den Alkohol ab, kocht den Rückstand mit Essigsäureanhydrid unter Luftabschluß, dampft das überschüssige Anhydrid auf dem Wasserbade ab, dunstet mehrmals mit Alkohol ab und krystallisiert aus heißem Alkohol um (RÜGHEIMER, HANKEL, *B.* **29**, 2184). — Schwach gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 153°.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$.

1. [2.5-Dioxy-phenyl]-benzochinon-(1.4) $C_{12}H_8O_4$ = (Formel) oder **5.5'-Dioxy-diphenochinon-(2.2')** $C_{12}H_8O_4$ = (Formel) [möglicherweise auch als Chinhydron $C_{24}H_{16}O_8 = C_{12}H_6(:O)_4 + C_{12}H_6(OH)_4$ aufzufassen]. *B.* Beim Eintröpfeln einer nicht allzu konz. Eisenchloridlösung in eine kalte, verd. wäßr. Lösung von Di-[hydrochinon] (Bd. VI, S. 1164) (BARTH, SCHREDER, *M.* **5**, 602). — Dunkelblaugrüne bezw. violette metallglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich vor dem Schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther mit roter Farbe. — Wird durch SO_2 sofort reduziert.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_4$.

1. ***2.3.4-Trioxy-a-oxo-diphenylmethan, 2.3.4-Trioxy-a-oxo-ditan, Phenyl-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 4-Benzoyl-pyrogallol, 4-Benzo-pyrogallol, 2.3.4-Trioxy-benzophenon, Alizaringelb A*** $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. Zur Konstitution vgl.: GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 299; NOELTING, A. MEYER, *B.* **30**, 2592; GRAEBE, *B.* **32**, 1686 Anm.; E. FISCHER, *B.* **42**, 1016; MOTYLEWSKI, *B.* **42**, 3151; *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1909** II, 769. — *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von Pyrogallol mit $ZnCl_2$ und Benzoesäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; *Frdl.* **2**, 481), Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid (B. A. S. F., D. R. P. 50451; *Frdl.* **2**, 483) auf ca. 145°. Aus Pyrogallol und Benzotrichlorid in Alkohol, Wasser, Essigsäure usw. (B. A. S. F., D. R. P. 54661; *Frdl.* **2**, 485). Aus 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzophenon oder aus 2.3.4-Trimethoxybenzophenon mit Jodwasserstoffsäure (BARTOLOTTI, *G.* **27** II, 24). — *Darst.* Man trägt allmählich 2 Tle. Benzotrichlorid in eine kochende Lösung von 1 Tl. Pyrogallol in 2 Tln 90%igem Alkohol ein, gießt nach Aufhören der lebhaften Reaktion in 150 Tle. kochendes Wasser und filtriert (B. A. S. F., D. R. P. 54661; *Frdl.* **2**, 485). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) mit 1 Mol. H_2O, das bei 100° entweicht (G., E.). Schmilzt wasserfrei bei 140—141° (korr.) (G., E.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig (B. A. S. F., D. R. P. 49149), schwer in Benzol (G., E.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AUWERS, *Ph. Ch.* **12**, 698. Mit intensiv gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien; aus der Lösung in Alkalicarbonaten durch CO_2 fällbar (G., E.). — Die Lösung in überschüssiger Natronlauge zieht Sauerstoff aus der Luft an unter Bildung eines grünen Oxydationsproduktes (B. A. S. F., D. R. P. 49149). Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure entstehen neben anderen Produkten 5 oder 6-Nitro-2.3.4-trioxybenzophenon und Benzoesäure, während man mit konz. Salpetersäure (D: 1,4) ein Dinitrotrioxybenzophenon, bei stärkerer Einw. ein Trinitro-trioxy-benzophenon erhält (G., E.). Einw. von PCl_5: G., E. Durch Einw. von Brom auf 2.3.4-Trioxy-benzophenon erhält man 5 oder 6-Brom-2.3.4-trioxy-benzophenon (G., E.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erfolgt Spaltung in Benzoesäure und eine Pyrogallolsulfonsäure (G., E.). Durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd bis zum Farbloswerden der Schmelze entsteht Benzoesäure (G., E.). Durch Behandlung von 2.3.4-Trioxy-benzophenon mit Dimethylsulfat und Alkalilauge erhält man je nach den Versuchsbedingungen den Monomethyläther (Mo.) oder den Di- und Trimethyläther (HERZIG, KLIMOSCH, *M.* **30**, 536). Das Natriumsalz liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit Methyljodid auf 120° den Monomethyläther, bei 6-stdg. Erhitzen mit Methyljodid + Na_2CO_3 auf 160° den Dimethyläther (G., E.). Letzteren erhält man auch aus 2.3.4-Trioxy-benzophenon mit Diazomethan (H., K.). — 2.3.4-Trioxybenzophenon färbt Baumwolle auf Tonerde-Kalk-Beize echt goldgelb und findet Verwendung im Kattundruck (G., E.). — $NaC_{13}H_9O_4$. *B.* Aus 2.3.4-Trioxy-benzophenon in wäßr. Suspension mit Na_2CO_3 (G., E.). Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $KC_{13}H_9O_4$. *B.* Aus 2.3.4-Trioxy-benzophenon in wäßr. Suspension mit K_2CO_3 oder in alkoh. Lösung mit alkoh. Kali (G., E.), oder mit alkoh. Kaliumacetat (PERKIN, *Soc.* **75**, 443). Gelbe Nädelchen. Etwas löslich in Alkohol; wird durch heißes Wasser unter Rückbildung von Trioxybenzophenon zersetzt (PE.). — $PbC_{13}H_8O_4$. *B.* Aus 2.3.4-Trioxy-benzophenon in ammoniakalischer Lösung mit Bleiacetat (G., E.). Hellgelbes Pulver. Unlöslich in Wasser.

2.4-Dioxy-3-methoxy- oder 2.3-Dioxy-4-methoxy-benzophenon $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. MOTYLEWSKI, *B.* **42**, 3151; *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1909** II, 769. — *B.* Aus dem Natriumsalz des 2.3.4-Trioxy-benzophenons durch mehrstündiges Erhitzen mit Methyljodid auf 120° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**,

301). Aus 2.3.4-Trioxy-benzophenon mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge und 2 Mol.-Gew. Dimethylsulfat (M.). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 165° (G., E.), 164—165° (M.). Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol, Äther, Eisessig, sehr wenig in Benzol (G., E.). Leicht löslich in kalter Natronlauge mit dunkelgelber Farbe, langsam löslich in Alkalicarbonatlösungen. — Liefert bei Einw. von 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfat und Alkali 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzophenon.

2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzophenon[1]) $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2OH$. *B.* Entsteht als Hauptprodukt bei ca. 1-stdg. Erwärmen von Pyrogalloltrimethyläther mit 0,8 Tln. Benzoylchlorid und 1 Tl. $ZnCl_2$ auf dem Wasserbad (BARTOLOTTI, *G.* **26** II, 437; **27** II, 18). Neben 2.3.4-Trimethoxy-benzophenon aus 2.3.4-Trioxy-benzophenon und Dimethylsulfat bei allmählichem Zusatz von Kalilauge (HERZIG, KLIMOSCH, *M.* **30**, 536). Durch 6-stdg. Erhitzen von 2,5 g Natriumsalz des 2.3.4-Trioxy-benzophenons mit 5 g CH_3I und 1 g Na_2CO_3 auf 160° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 302). Aus 2.3.4-Trioxy-benzophenon mit Diazomethan (H., K.). Aus dem Monomethyläther des 2.3.4-Trioxy-benzophenons mit 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfat und 1 Mol.-Gew. Alkali (MOTYLEWSKI, *B.* **42**, 3151; *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1909** II, 770). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 131° (G., E.; H., K.), 130° bis 131° (B., *G.* **26** II, 438), 120—121° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (G., E.). Mit gelber Farbe löslich in warmer Natronlauge, unlöslich in Sodalösung (G., E.; B., *G.* **27** II, 19). Die Lösung in verd. Alkohol wird durch $FeCl_3$ intensiv braunrot gefärbt (B., *G.* **26** II, 438). — Liefert mit Dimethylsulfat und Alkali 2.3.4-Trimethoxy-benzophenon (H., K.). Durch Kondensation mit Bromessigsäureäthylester mittels Natriumäthylats und Verseifung des Reaktionsproduktes entsteht 6.7-Dimethoxy-3-phenyl-cumaron (siehe nebenstehende Formel) (Syst. No. 2406) (M.).

$CH_3\cdot O\cdot$ [Formel] $C\cdot C_6H_5$, CH, O, $O\cdot CH_3$

2.3.4-Trimethoxy-benzophenon $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Benzoylchlorid und Zinkchlorid auf Pyrogalloltrimethyläther in Benzol (BARTOLOTTI, *G.* **27** II, 22; vgl. HERZIG, KLIMOSCH, *M.* **30**, 537). Neben 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzophenon aus 2.3.4-Trioxy-benzophenon mit Dimethylsulfat und Kalilauge (H., K.). Aus 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzophenon mit Dimethylsulfat und Alkalilauge (H., K.) oder mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali (B.). — Farblose Prismen (aus verd. Alkohol). F: 55°; leicht löslich in Äther (H., K.).

3.4-Dimethoxy-2-acetoxy-benzophenon $C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzophenon mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 302) unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat (BARTOLOTTI, *G.* **27** II, 19). — Farblose Prismen (aus Eisessig). F: 104—105° (B.), 98° (G., E.). Löslich in den üblichen Solvenzien (B.).

2.3.4-Triacetoxy-benzophenon $C_{19}H_{16}O_7 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch ca. 3-stdg. Kochen von 2.3.4-Trioxy-benzophenon mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 300). — Weiße Blättchen. F: 117° (G., E.), 119° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; *Frdl.* **2**, 481). Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin (G., E.).

2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzophenon-oxim $C_{15}H_{15}O_4N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus dem 2-Oxy-3.4-dimethoxy-benzophenon (s. o.) in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (BARTOLOTTI, LINARI, *G.* **32** II, 275). — Weiße Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 137—138°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther.

2.3.4-Triacetoxy-benzophenon-oxim $C_{19}H_{17}O_7N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch ca. 15-stdg. Kochen von 2.3.4-Triacetoxy-benzophenon in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 303). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

4′-Chlor-2.3.4-trioxy-benzophenon $C_{13}H_9O_4Cl = C_6H_4Cl\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Pyrogallol mit $ZnCl_2$ und p-Chlor-benzoesäure oder p-Chlor-benzoylchlorid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149, 50451; *Frdl.* **2**, 482, 483). — Nädelchen. F: 154° bis 155°.

5 oder 6-Brom-2.3.4-trioxy-benzophenon $C_{13}H_9O_4Br = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6HBr(OH)_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trioxy-benzophenon in Chloroform oder Alkohol mit Brom in Eisessig (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 306). — Citronengelbe Säulen (aus Alkohol). F: 149° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol. — Wird von $KMnO_4$ leicht zu Benzoesäure oxydiert. Mit HNO_3 entsteht 5 oder 6-Nitro-2.3.4-trioxy-benzophenon.

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BARGELLINI (*G.* **46** I, 253).

5 oder 6-Nitro-2.3.4-trioxy-benzophenon $C_{13}H_9O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(NO_2)(OH)_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 2.3.4-Trioxy-benzophenon mit 20%iger Salpetersäure (G., E., *A.* **269**, 305). Aus 5 oder 6-Brom-2.3.4-trioxy-benzophenon mit Salpetersäure (G., E.). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 123°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Mit gelber Farbe löslich in Alkalien. — Mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung entsteht Benzoesäure.

x.x-Dinitro-2.3.4-trioxy-benzophenon $C_{13}H_8O_8N_2 = C_{13}H_5O(NO_2)_2(OH)_3$. *B.* Beim Eintragen von 2.3.4-Trioxy-benzophenon in Salpetersäure (D: 1,4) (G., E., *A.* **269**, 306). — Hellgelb. F: 133° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol mit intensiv gelber Farbe. Leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

x.x.x-Trinitro-2.3.4-trioxy-benzophenon $C_{13}H_7O_{10}N_3 = C_{13}H_4O(NO_2)_3(OH)_3$. *B.* Aus 2.3.4-Trioxy-benzophenon und konz. Salpetersäure (G., E., *A.* **269**, 306). — Hellgelb. F: 118°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

2. ***2.4.6-Trioxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.4.6-Trioxy-α-oxo-ditan, Phenyl-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2-Benzoyl-phloroglucin, 2-Benzo-phloroglucin, 2.4.6-Trioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.6-Dioxy-4-methoxy-benzophenon, Cotoin $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. Pollak, *M.* **22**, 997. — *V.* In der echten Cotorinde (Jobst, Hesse, *A.* **199**, 17). — *Darst.* Die Rinde wird mit kaltem Äther erschöpft, der Äther größtenteils abdestilliert und der Rückstand mit warmem Petroläther vermischt; man gießt vom gefällten Harze ab, läßt die Lösung an der Luft verdunsten und krystallisiert das ausgeschiedene Cotoin aus Wasser um. Das im Harze befindliche Cotoin zieht man durch Kochen mit Kalkmilch aus und fällt die Lösung mit Essigsäure (J., H.). — Blaßgelbe Blätter oder Nadeln (aus heißem Wasser), Prismen oder Tafeln (aus kaltem Chloroform oder Alkohol). F: 130° (J., H.), 130—131° (Ciamician, Silber, *B.* **27**, 413). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, CS_2, (J., H.), Äther und heißem Benzol (C., S.), schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther (J., H.). Leicht löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien; wird aus den Lösungen durch CO_2 zum größten Teil wieder ausgefällt (J., H.). Ferrichlorid gibt mit der verd. wäßr. Lösung von Cotoin eine braunschwarze Färbung, mit der konz. wäßr. Lösung einen schwarzbraunen Niederschlag, mit der alkoh. Lösung eine tief braunrote Färbung (J., H.). Cotoin reduziert in wäßr. Lösung Silbernitrat langsam (C., S.), Fehlingsche Lösung in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch (J., H.). Liefert bei 12-stdg. Erwärmen mit Zinkstaub + NaOH Phloroglucinmonomethyläther (Boehm, *A.* **329**, 274). Mit Brom in Chloroform entsteht 3.5-Dibrom-2.6-dioxy-4-methoxy-benzophenon (J., H.; C., S.). Gelb löslich in kalter konz. Schwefelsäure; beim Erwärmen der Lösung entstehen neben anderen Produkten Benzoesäure und etwas Phloroglucin (C., S.). Auch beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wird Benzoesäure gebildet (J., H.). Beim Versetzen der alkoh.-essigsauren Lösung mit wäßr. KNO_2 erhält man Nitroso-cotoin (S. 500) (Po.). Durch Erhitzen mit CH_3I und methylalkoholischem Kaliumhydroxyd auf dem Wasserbad wird 6-Oxy-2.4-dimethoxy- oder 2-Oxy-4.6-dimethoxy-3-methyl-benzophenon (S. 424) gebildet (C., S.). Cotoin kondensiert sich in Gegenwart von Salzsäure mit Formaldehyd zu Methylendicotoin („Fortoin", S. 574) (Verein. Chininfabr. Zimmer, D. R. P. 104362; *C.* **1899** II, 951; Boehm, *A.* **329**, 276). Liefert mit Formaldehyd und Resorcin in Eisessig bei Gegenwart von Schwefelsäure 2.6-Dioxy-4-methoxy-3-[2.4-dioxy-benzyl]-benzophenon (S. 557), mit Hydrochinon eine analog konstituierte Verbindung (V. Ch. Z., D. R. P. 104903; *C.* **1899** II, 1038). Bei 5-stdg. Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entstehen Cotoindiacetat und 7-Methoxy-5-acetoxy-4-phenyl-cumarin (O = 1) (Syst. No. 2536) (C., S.; vgl. J., H.). Durch Einw. von Benzoldiazoniumsulfat in verd. Sodalösung (Perkin, Martin, *Soc.* **71**, 1149) oder von Diazoaminobenzol in warmer alkoh. Lösung (Boehm, *A.* **329**, 278) wird Benzolazo-cotoin (Syst. No. 2137) gebildet. Kalte konz. Salpetersäure färbt sich mit Cotoin allmählich blutrot (J., H.). — Cotoin schmeckt beißend scharf, der Staub verursacht Niesen und Hustenreiz (J., H.). Zum physiologischen Verhalten vgl. Albertoni, *A. Pth.* **17**, 291. — $Pb_2C_{14}H_8O_4$. *B.* Aus Cotoin in ammoniakalischer Lösung mit Bleizucker (J., H.). Gelber amorpher Niederschlag.

Verbindung von Cotoin mit Phenylcumalin $C_{14}H_{12}O_4 + C_{11}H_8O_2$ s. bei Phenylcumalin, Syst. No. 2465.

Über die Frage der Existenz einer Verbindung von Cotoin mit Oxyphenylcumalin („Pseudodicotoin") $C_{25}H_{20}O_7$ vgl. Hesse, *A.* **282**, 199; *B.* **28**, 2508; *A.* **309**, 95; Ciamician, Silber, *B.* **28**, 1551; **29**, 2661.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzophenon („Hydrocotoin, Benzocotoin") $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Pollak, *M.* **18**, 742; Motylewski, *B.* **42**, 3151; *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1909** II, 769). — *V.* In der Paracotorinde (Jobst, Hesse, *A.* **199**, 57). Zur Isolierung wird die bei Aufarbeitung des äther. Rindenextrakts

nach Ausscheidung des Paracotoins (Syst. No. 4865a), Oxyleucotins (Syst. No. 2842) und Methylhydrocotoins (2.4.6-Trimethoxy-benzophenons) (s. u.) verbleibende harzige Masse mit verd. Natronlauge ausgezogen; man fällt mit Salzsäure und krystallisiert aus Alkohol (J., H.). — *B.* Das Benzoat (Syst. No. 905) wird erhalten, wenn man Phloroglucindimethyläther-benzoat in Benzol mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ erhitzt; man verseift mit alkoh. Kalilauge (Po.). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98° (J., H.; CIAMICIAN, SILBER, *B.* **24**, 299), 93—95° (Po.). Schwer löslich in Petroläther und siedendem Wasser, leicht in Äther, sehr leicht in Chloroform und Aceton (J., H.). Löslich in verd. Ätzalkalien mit gelber Farbe; bei Zusatz von konz. Alkalilauge scheiden sich die Alkaliverbindungen ölig ab (CI., SI., *B.* **24**, 300); löst sich in heißem wäßr. Ammoniak und scheidet sich beim Erkalten der Lösung zum größten Teil wieder ab (J., H.). Blutrot löslich in warmer konz. Salpetersäure, dunkelgelb in konz. Schwefelsäure (J., H.). $FeCl_3$ gibt eine dunkelbraunrote Färbung (J., H.). — Brom wirkt in Chloroformlösung unter Bildung von 3-Brom-2 oder 6 oxy-4.6- oder 2.4-dimethoxy-benzophenon (S. 421) ein (J., H.). Durch Erhitzen mit PCl_5 entstehen unter starker Verharzung x.x.x-Trichlor-resorcin-dimethyläther (Bd. VI, S. 820), Benzotrichlorid und anscheinend Benzoylchlorid (CI., SI., *B.* **24**, 2979; **25**, 1119). Bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° im geschlossenen Rohr entstehen neben anderen Produkten Benzoesäure und etwas Methylchlorid (J., H.; CI., SI., *B.* **24**, 2978). Benzoesäure wird auch beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd gebildet (J., H.). Die ammoniakalische Lösung gibt mit Bleizuckerlösung einen gelben amorphen Niederschlag, der sich mit Wasser zersetzt (J., H.). Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischem Kaliumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf ca. 100° führt zur Bildung von 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon (CI., SI., *B.* **24**, 300). Bei 10-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° im geschlossenen Rohr entsteht das Acetat (s. u.) (J., H.), während beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat außer dem Acetat noch 5.7-Dimethoxy-4-phenyl-cumarin (O = 1) (Syst. No. 2536) gebildet wird (Po.). Durch Erhitzen mit Bromessigsäureäthylester und Natriumäthylat in Alkohol und Verseifung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge erhält man 4.6-Dimethoxy-3-phenyl-cumaron-carbonsäure-(2) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2615) und 3.5-Dimethoxy-2-benzoyl-phenoxyessigsäure (Mo.).

$CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] $-O-C \cdot CO_2H$ / $\overset{\|}{C} \cdot C_6H_5$; $O \cdot CH_3$

2.4.6-Trimethoxy-benzophenon („Methylhydrocotoin") $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *V.* In der Paracotorinde (JOBST, HESSE, *A.* **199**, 53; HESSE, *A.* **276**, 340; CIAMICIAN, SILBER, *B.* **26**, 777; **27**, 419, 1498). — *B.* Durch Erhitzen von „Hydrocotoin" mit CH_3I und methylalkoholischem Kaliumhydroxyd im geschlossenen Rohr auf ca. 100° (C., S., *B.* **24**, 300; **25**, 1120). Durch mehrstündiges Kochen von 3 g Phloroglucintrimethyläther mit 2,5 g Benzoylchlorid und 2 g Chlorzink in 30 ccm Benzol (C., S., *B.* **27**, 1497). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). Krystallisiert zur Hauptsache in monoklin prismatischen Formen; daneben treten in geringer Menge rhombische Tafeln auf (NEGRI, *G.* **23** I, 474; **24** II, 106; *B.* **27**, 1498; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 90, 110). Beide Modifikationen zeigen Schmelzpunkt 115° (C., S., *B.* **27**, 1499; vgl. J., H., *A.* **199**, 53; H., *A.* **276**, 340). Destilliert nahezu unverändert (J., H.). Fast unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Eisessig und siedendem Wasser, leicht in Äther, Aceton und heißem Eisessig, sehr leicht in Chloroform und heißem Alkohol (J., H.). Dunkelgelb löslich in konz. Schwefelsäure, gelb in warmer konz. Salzsäure (J., H.). — 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2.4.6-Trimethoxy-diphenylmethan (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **40**, 722). Mit 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig entsteht 3-Brom-2.4.6-trimethoxy-benzophenon, bei Einw. von überschüssigem Brom in warmem Chloroform werden 3.5-Dibrom-2.4.6-trimethoxy-benzophenon, Tribromphloroglucin und Benzoylbromid gebildet (C., S., *B.* **25**, 1121; vgl. J., H.). Beim Erhitzen von 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon mit überschüssigem PCl_5 entstehen Trichlorphloroglucin-trimethyläther, 3.5-Dichlor-2.4.6-trimethoxy-benzophenon und Benzotrichlorid bezw. Benzoylchlorid (C., S., *B.* **24**, 2980; **25**, 1119). Mehrstündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° im geschlossenen Rohr führt zur Bildung von Benzoesäure (J., H.). Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure erhält man eine blaugrüne Lösung und ein blaugrünes Harz (J., H.). Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd werden Benzoesäure und Phloroglucintrimethyläther gebildet (J., H.; C., S., *B.* **25**, 1123).

2.4-Dimethoxy-6-acetoxy-benzophenon („Acetylhydrocotoin") $C_{17}H_{16}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzophenon durch 10-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° im geschlossenen Rohr (JOBST, HESSE, *A.* **199**, 60), oder, neben geringen Mengen 5.7-Dimethoxy-4-phenyl-cumarin (O = 1) (Syst. No. 2536), durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (POLLAK, *M.* **18**, 743). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 83° (J., H.). Sehr leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und in kochendem Alkohol, weniger in Eisessig, fast gar nicht in Petroläther (J., H.).

4-Methoxy-2.6-diacetoxy-benzophenon, Cotoindiacetat $C_{18}H_{16}O_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben geringen Mengen 7-Methoxy-5-acetoxy-4-phenyl-cumarin

(O = 1) (Syst. No. 2536) durch 5-stdg. Kochen von Cotoin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 411; *G.* **24** I, 410; vgl. JOBST, HESSE, *A.* **199**, 27). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 91—92° (C., S.), 94° (J., H.). Triklin (asymmetrisch ?) (NEGRI, *B.* **27**, 413; *G.* **24** I, 411; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 111). Einfluß von Beimengungen auf die Krystallisationsfähigkeit: PADOA, MERVINI, *R. A. L.* [5] **18** II, 62. Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig, Äther, Chloroform und heißem Alkohol (C., S.). — Gelb löslich in konz. Schwefelsäure (C., S.).

3.5-Dimethoxy-2-benzoyl-phenoxyessigsäure $C_{17}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Neben 4.6-Dimethoxy-3-phenyl-cumaron-carbonsäure-(2) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2615) durch Erhitzen von 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzophenon mit Bromessigsäureäthylester und Natriumäthylat in Alkohol und Verseifung des Reaktionsproduktes mit alkoh. Kalilauge (MOTYLEWSKI, *B.* **42**, 3150; *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* **1909** II, 768). — Blättchen (aus Alkohol). F: 140° bis 141°. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid + Natriumacetat 4.6-Dimethoxy-3-phenyl-cumaron.

$CH_3\cdot O\cdot$ — O — $C\cdot CO_2H$; $C\cdot C_6H_5$; $O\cdot CH_3$

2.6-Dioxy-4-methoxy-benzophenon-oxim, Cotoinoxim $C_{14}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Cotoin in einer Lösung von überschüssigem Natriumcarbonat mit salzsaurem Hydroxylamin (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 416; *G.* **24** I, 418). — Schwach bläulich schimmernde Blättchen (aus Essigester mit Petroläther). Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

3.5-Dichlor-2.4.6-trimethoxy-benzophenon („Dichlor-methylhydrocotoin") $C_{16}H_{14}O_4Cl_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6Cl_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten durch Erhitzen von 8 g 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon mit 50 g PCl_5 (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **24**, 2980). — Prismen (aus Alkohol). F: 81—82°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln.

3-Brom-2 oder 6-oxy-4.6- oder 2.4-dimethoxy-benzophenon („Brom-hydrocotoin") $C_{15}H_{13}O_4Br = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6HBr(O\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzophenon und Brom in kaltem Chloroform (JOBST, HESSE, *A.* **199**, 59). — Blaßgelbe Nadeln und Prismen (aus Alkohol). F: 147°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, sehr leicht in Chloroform und in heißem Alkohol. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraunrot gefärbt.

3-Brom-2.4.6-trimethoxy-benzophenon („Brom-methylhydrocotoin") $C_{16}H_{15}O_4Br = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6HBr(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon und 1 Mol.-Gew. Brom in Eisessig (JOBST, HESSE, *A.* **199**, 55; CIAMICIAN, SILBER, *B.* **25**, 1121). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 147° (J., H.; C., S.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, Aceton und Äther, mäßig in kaltem Chloroform und Eisessig (J., H.).

3-Brom-2.4- oder 4.6-dimethoxy-6 oder 2-acetoxy-benzophenon („Brom-acetylhydrocotoin") $C_{17}H_{15}O_5Br = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6HBr(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-6-acetoxy-benzophenon in Eisessig mit Brom (JOBST, HESSE, *A.* **199**, 61). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Chloroform und in kochendem Alkohol, sehr wenig in kaltem Alkohol, fast gar nicht in Petroläther.

3.5-Dibrom-2.6-dioxy-4-methoxy-benzophenon, Dibrom-cotoin $C_{14}H_{10}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6Br_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Eintragen von Brom in eine Chloroformlösung von Cotoin (JOBST, HESSE, *A.* **199**, 26; CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 415). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 116° (C., S.), 114° (J., H.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform und warmem Alkohol (J., H.). — Die alkoh. Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv dunkelbraun gefärbt (J., H.).

3.5-Dibrom-2-oxy-4.6-dimethoxy-benzophenon („Dibrom-hydrocotoin") $C_{15}H_{12}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6Br_2(O\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 2-Oxy-4.6-dimethoxy-benzophenon oder 3-Brom-2 oder 6-oxy-4.6- oder 2.4-dimethoxy-benzophenon mit Brom in Chloroform (J., H., *A.* **199**, 59). — Schwefelgelbe sechsseitige Prismen (aus Alkohol). F: 95°; leicht löslich in Chloroform, Äther, Eisessig und in heißem Alkohol, wenig in Petroläther und kaltem Alkohol, fast unlöslich in heißem Wasser (J., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° unter Druck Benzoesäure (C., S., *B.* **24**, 2982). — Die alkoh. Lösung wird von Eisenchlorid dunkelbraunrot gefärbt (J., H.).

3.5-Dibrom-2.4.6-trimethoxy-benzophenon („Dibrom-methylhydrocotoin") $C_{16}H_{14}O_4Br_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6Br_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf 2.4.6-Trimethoxy-benzophenon in warmem Chloroform (J., H., *A.* **199**, 56; C., S., *B.* **25**, 1121). — Oktaedrische Krystalle (aus Alkohol). F: 84° (J., H.), 85—86° (C., S.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und in heißem Alkohol, wenig in kaltem (J., H.).

3-Nitroso-2.6-dioxy-4-methoxy-benzophenon, Nitroso-cotoin $C_{14}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(NO)(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 3-Oxy-5-methoxy-2-benzoyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(:O)(:N \cdot OH)(OH) \cdot O \cdot CH_3$, S. 500.

3. ***2.4.4'-Trioxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.4.4'-Trioxy-α-oxo-ditan, [4-Oxy-phenyl]-[2.4-dioxy-phenyl]-keton, 2.4.4'-Trioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von p-Oxy-benzoesäure mit Resorcin und $ZnCl_2$ auf 160° (KOMAROWSKI, v. KOSTANECKI, *B.* **27**, 1999). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Wasser) mit 2 H_2O, das bei 100° entweicht. F: 200—201°.

2.4-Dioxy-4'-methoxy-benzophenon, 4-Anisoyl-resorcin $C_{14}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Anissäure, Resorcin und $ZnCl_2$ bei 160° (KOM., v. KOS., *B.* **27**, 2000). — Nadeln (aus Wasser). F: 165°.

4. ***2.6.2'-Trioxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.6.2'-Trioxy-α-oxo-ditan, [2-Oxy-phenyl]-[2.6-dioxy-phenyl]-keton, 2.6.2'-Trioxy-benzophenon, 2-Salicoyl-resorcin*** $C_{13}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. DREHER, v. KOSTANECKI, *B.* **26**, 71. — *B.* Wird in geringer Ausbeute erhalten, wenn man 8 Teile Salicylsäure mit 15 Tln. Resorcin erst 5 Stdn. auf 195°, dann noch 10 Stdn. auf 200° erhitzt (MICHAEL, *Am.* **5**, 89; *J.* **1883**, 1120). — Gelbe Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 133—134° (M.). Langsam flüchtig mit Wasserdampf (M.). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol (M.). Mit gelber Farbe löslich in Ätzalkalien, langsam löslich in verd. Sodalösung, wird durch CO_2 wieder ausgefällt (M.). — Beständig beim Kochen mit konz. Kalilauge, zerfällt aber beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Salicylsäure und Resorcin (M.). Beim Kochen mit wäßr. Ammoniak oder beim Stehen mit alkoh. Ammoniak erfolgt Spaltung unter Bildung von Salicylsäureamid und Resorcin (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 323). Auch durch Erhitzen mit Schwefelsäure (2 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. H_2O) auf 150° wird 2.6.2'-Trioxy-benzophenon in Salicylsäure und Resorcin gespalten (G., E., *A.* **269**, 320). Beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ entsteht 1-Oxy-xanthon (Syst. No. 2514) (M.; vgl. D., v. K.).

5. ***3.4.5-Trioxy-α-oxo-diphenylmethan, 3.4.5-Trioxy-α-oxo-ditan, Phenyl-[3.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 5-Benzoyl-pyrogallol, 5-Benzo-pyrogallol, 3.4.5-Trioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Man erwärmt Tricarbomethoxygalloylchlorid mit Benzol und $AlCl_3$ auf 70—80° und verseift das entstandene Produkt durch Erwärmen mit n-Natronlauge im Wasserstoffstrom (E. FISCHER, *B.* **42**, 1018). — Farblose wasserfreie Krystalle (aus Chloroform); schwach gelbe Blättchen (aus 30 Tln. heißem Wasser) mit 1 Mol. Krystallwasser. Verliert das Wasser bei $1^1/_2$-stündigem Trocknen bei 78° unter 15 mm Druck. Schmilzt wasserfrei bei 177—178° (korr.) zu einer schwach braunen Flüssigkeit, mit Krystallwasser 2° tiefer. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, schwer in heißem Benzol, fast unlöslich in heißem Petroläther, sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. Leicht löslich in Sodalösung; wird aus dieser Lösung durch CO_2 gefällt. — Ist ein ausgesprochener Beizenfarbstoff.

6. ***3.4.4'-Trioxy-α-oxo-diphenylmethan, 3.4.4'-Trioxy-α-oxo-ditan, [4-Oxy-phenyl]-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, 3.4.4'-Trioxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4.4'-Trimethoxy-benzophenon, 4-Anisoyl-veratrol $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anisoylchlorid und Veratrol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4026). Aus Veratroylchlorid und Anisol bei Gegenwart von $AlCl_3$ (v. K., T.). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 98—99°. H_2SO_4 löst gelb nach anfänglicher Orangefärbung.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_4$.

1. ***2.3.4-Trioxy-α-oxo-dibenzyl, [2.3.4-Trioxy-phenyl]-benzyl-keton, 2.3.4-Trioxy-desoxybenzoin, ω-Phenyl-gallacetophenon*** $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Phenylessigsäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Kondensationsmittels ($ZnCl_2$, H_2SO_4, $SnCl_4$) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 50450, 50451; *Frdl.* **2**, 483). — *Darst.* Man erhitzt ein inniges Gemisch von 10 g Pyrogallol, 12 g Phenylessigsäure und 10 g $ZnCl_2$ ca. $^1/_2$ Stde. auf 150°, behandelt die erkaltete Schmelze mit verd. Salzsäure, kocht auf und filtriert heiß (NOELTING, KADIERA, *B.* **39**, 2057). — Hellgelbe Pyramiden (aus verd. Alkohol). F: 141—142° (B. A. S. F.; N., K.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig (N., K.). — Die gelbe Lösung in verd. Kalilauge färbt sich beim Erwärmen rot (N., K.). Wird aus der hellgelben Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser unverändert gefällt (N., K.). Gibt auf mit Tonerde gebeizter Baumwolle ein gelbstichiges Oliv, auf gechromter Wolle ein Oliv (N., K.).

Oxim $C_{14}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus ω-Phenyl-gallacetophenon und salzsaurem Hydroxylamin in Wasser in Gegenwart von Kaliumcarbonat (N., K., *B.* **39**, 2058). — Hellgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 166°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, etwas grünstichiger Farbe. Die Lösung in verd. Kalilauge färbt sich zunächst gelb, dann vorübergehend grün und wird beim Stehen oder Erwärmen rot. — Färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle grünstichigolivorange, gechromte Wolle olivgrünstichig.

2. ***2.2'.a'-Trioxy-a-oxo-dibenzyl, [2-Oxy-phenyl]-[2.a-dioxy-benzyl]-keton, 2.2'-Dioxy-benzoin*** $C_{14}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2.2'-Dimethoxy-benzoin $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch ca. 2-stdg. Kochen von 100 g o-Methoxy-benzaldehyd mit 10 g Kaliumcyanid in 300 g 50%igem Alkohol (IRVINE, *Soc.* **79**, 670). — Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 101,5° (I.). — Färbt sich am Licht gelb (I.). Liefert bei Oxydation mit $KMnO_4$ o-Methoxy-benzoesäure (I.). Durch Einw. von 15%igem methylalkoholischem Chlorwasserstoff entsteht etwas 2.2'-Dimethoxy-benzoin-methyläther, durch 30—60%igen methylalkoholischen Chlorwasserstoff o-Methoxy-benzoesäure (I., MC NICOLL, *Soc.* **93**, 1608).

2.2'-Dimethoxy-benzoin-methyläther $C_{17}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.2'-Dimethoxy-benzoin (s. o.) durch Methyljodid und Silberoxyd (I., *Soc.* **79**, 672) oder — in geringer Menge — durch 15%ige methylalkoholischen Chlorwasserstoff (I., MC NICOLL, *Soc.* **93**, 1608). — Prismen (aus Alkohol, Äther oder CS_2). F: 59—60° (I.). Destilliert im Vakuum unzersetzt (I.).

3. ***4.4'.a'-Trioxy-a-oxo-dibenzyl, [4-Oxy-phenyl]-[4.a-dioxy-benzyl]-keton, 4.4'-Dioxy-benzoin*** $C_{14}H_{12}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4.4'-Dimethoxy-benzoin, Anisoin $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Anisaldehyd mit Cyankalium in verd. Alkohol (ROSSEL, *A.* **151**, 33). — *Darst.* Man kocht 10 g Anisaldehyd 2 Stdn. mit 2 g KCN in 8 g Wasser + 12 g Alkohol, fügt dann 2 g KCN hinzu, kocht noch $1^1/_2$—2 Stdn. (BÖSLER, *B.* **14**, 327) und schüttelt 15—20 Minuten unter Abkühlung (STIERLIN, *B.* **22**, 377). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 113° (B.), 109—110° (R.). Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Äther, leicht in siedendem Alkohol (R.). — Liefert bei der Oxydation mit FEHLINGscher Lösung Anisil, bei stärkerer Einw. von Oxydationsmitteln (HNO_3, Cl usw.) Anissäure (B.). Bei der Destillation von Anisoin mit Zinkstaub im CO_2-Strom entsteht Desoxyanisoin, neben etwas 4.4'-Dimethoxy-stilben (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 541), beim Kochen mit alkoholisch-salzsaurer Zinnchlorürlösung Desoxyanisoin (APITZSCH, *B.* **40**, 1803). Bei der elektrolytischen Reduktion werden α.β.γ.δ-Tetraoxy-α.β.γ.δ-tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-butan (Bd. VI, S. 1210), Anisil und andere Produkte gebildet (LAW, *Soc.* **89**, 1517, 1526). Die methylalkoholische Lösung von Anisoin gibt beim Einleiten von HCl Anisil, eine Verbindung $C_{33}H_{32}O_7$ (s. u.) und eine Verbindung $C_{34}H_{36}O_8$ (s. u.), die äthylalkoholische Lösung liefert Anisil und den Äthyläther des Anisoins (I., MC NICOLL, *Soc.* **93**, 1605). Anisoin löst sich in konz. Schwefelsäure zu einer blaßgrünen Flüssigkeit, die beim Erwärmen gelb und dann purpurrot wird (charakteristisch) (R.).

Verbindung $C_{33}H_{32}O_7$ (vielleicht $\begin{matrix} CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC\text{——}C(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C{<}^{O}_{O}{>}C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH\text{——}C(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \quad OC \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$). *B.* Neben Anisil und der Verbindung $C_{34}H_{36}O_8$ beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung von Anisoin (I., MC N., *Soc.* **93**, 1605). — Platten (aus Aceton). F: 218—219°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform. — Wird in essigsaurer Lösung durch HNO_3 zu Anisil oxydiert. Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub im CO_2-Strome 4.4'-Dimethoxystilben und Desoxyanisoin.

Verbindung $C_{34}H_{36}O_8$ (vielleicht $\begin{matrix} CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot HC\text{————}C(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{matrix}$). *B.* Neben Anisil und der Verbindung $C_{33}H_{32}O_7$ beim Einleiten von HCl in die methylalkoholische Lösung von Anisoin (I., MC N., *Soc.* **93**, 1605). — Tafeln. F: 264—265°. Sehr wenig löslich.

4.4'-Dimethoxy-benzoin-methyläther, Anisoinmethyläther $C_{17}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisoin, CH_3I und Ag_2O in Gegenwart von etwas wasserfreiem Aceton auf dem Wasserbade (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 543). — Hellgelbe Prismen (aus CCl_4). F: 52—53°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton und Benzol. — Gibt

bei der Destillation mit Zinkstaub im CO_2-Strom Desoxyanisoin neben wenig 4.4'-Dimethoxy-stilben.

4.4'-Dimethoxy-benzoin-äthyläther, Anisoinäthyläther $C_{18}H_{20}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben etwas Anisil beim Einleiten von HCl in die gekühlte Lösung von 3 g Anisoin in 120 ccm absol. Alkohol (IRVINE, MC NICOLL, *Soc.* **93**, 1607). Bei mehrstündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. Anisoin mit 6 Mol.-Gew. Äthyljodid und 3 Mol.-Gew. Silberoxyd in Gegenwart von etwas Aceton (I., MC N.). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 103—104°.

4.4'-Dimethoxy-benzoin-semicarbazon, Anisoinsemicarbazon $C_{17}H_{19}O_4N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2 g Anisoin + 1 g Kaliumacetat in 150 g Alkohol und 1 g salzsaurem Semicarbazid in 25 g Wasser bei Zimmertemperatur (BILTZ, ARND, *A.* **339**, 271). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 185° (korr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Chloroform, sehr wenig in Benzol, Ligroin, Äther.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzoin-ms-methyläther $C_{15}H_{10}O_4Cl_4 = HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. Über eine Verbindung, welche vielleicht diese Konstitution besitzt, vgl. bei 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-stilben, Bd. VI, S. 1024.

4. ***2.4.6-Trioxy-α-oxo-3-methyl-diphenylmethan, Phenyl-[2.4.6-trioxy-3-methyl-phenyl]-keton, 2.4.6-Trioxy-3-methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)(OH)_3$.

6-Oxy-2.4-dimethoxy- oder 2-Oxy-4.6-dimethoxy-3-methyl-benzophenon $C_{16}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)(O \cdot CH_3)_2OH$. Zur Konstitution vgl. POLLAK, *M.* **22**, 998. — *B.* Durch Erhitzen von Cotoin (S. 419) mit CH_3I und methylalkoholischem Kali auf dem Wasserbad (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 417). — Schwach gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 138°.

4.6-Dimethoxy-2-acetoxy- oder 2.4-Dimethoxy-6-acetoxy-3-methyl-benzophenon $C_{18}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des vorangehenden Oxy-dimethoxy-methyl-benzophenons mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (C., S., *B.* **27**, 418). — Weiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 150°.

5. ***2-Methyl-6-[2.5-dioxy-3-methyl-phenyl]-benzochinon-(1.4) (?)*** $C_{14}H_{12}O_4$ (s. Formel I), [möglicherweise auch als ***5.5'-Dioxy-3.3'-dimethyl-diphenochinon-(2.2')*** $C_{14}H_{12}O_4$ (s. Formel II) oder als Chinhydron $C_{28}H_{24}O_8 = (CH_3)_2C_{12}H_4(:O)_4 + (CH_3)_2C_{12}H_4(OH)_4$ aufzufassen]. Zur Konstitution vgl. NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1334 ff. — *B.* In die eiskalte Lösung von 15 g Hydrotoluchinon (Bd. VI, S. 874) in 48 ccm Eisessig trägt man 12 g gepulverten Braunstein ein und tröpfelt dann innerhalb 1 Stde. ein kaltes Gemisch von 7,5 ccm konz. Schwefelsäure und 15 ccm Eisessig zu. Man fällt mit Eiswasser und kocht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag mit 200 ccm Alkohol aus (BRUNNER, *M.* **10**, 174). Man versetzt eine alkoh. Lösung von 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl (Bd. VI, S. 1173) mit dem gleichen Vol. Wasser und fügt 31,5 ccm einer 15%igen Eisenchloridlösung hinzu (B., *M.* **10**, 180). Durch Vermischen der heißen alkoh. Lösungen von 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl und Ditolu-p-chinon (Bd. VII, S. 892) (B.). — Blauviolette Blättchen (aus Alkohol). F: 217—220°. Schwer löslich. — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Eisenchloridlösung Ditolu-p-chinon. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure, auch mit SO_2 oder H_2S, entsteht 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl.

I. (Formel: CH₃, OH, O, CH₃ oben; OH, O unten) (?)

II. (Formel: HC₃, O, O, CH₃ oben; OH, OH unten)

2-Methyl-6-[2.5-dimethoxy-3-methyl-phenyl]-benzochinon-(1.4) (?) $C_{16}H_{16}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1338. — *B.* Man löst 1 Tl. Hydrotoluchinondimethyläther (Bd. VI, S. 874) in 12 Tln. Eisessig, 8 Tln. Wasser und 3 Tln. Schwefelsäure und setzt zu der kalten Lösung 3 Tle. $K_2Cr_2O_7$ in Stücken (NIETZKI, *A.* **215**, 161). Man erwärmt 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Methyljodid und Natriummethylat und behandelt das neben dem 2.5.2'.5'-Tetramethoxy-3.3'-dimethyl-diphenyl entstandene unvollkommen methylierte (nicht rein isolierte) Produkt mit alkoh. Eisenchloridlösung oder mit $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 in Eisessig (BRUNNER, *M.* **10**, 178). — In der Durchsicht rotgelb, bei auffallendem Licht fast schwarze Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (N.), 152° (B.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig mit gelbroter Farbe (N.). — Beim Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht Ditolu-p-chinon (N., BE.). Geht beim Erwärmen mit wäßr.

(Formel: CH₃, O·CH₃, O, CH₃ oben; O·CH₃, O unten) (?)

Schwefelammonium in den 2.5(?)-Dimethyläther des 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyl-diphenyls (Bd. VI, S. 1173) über (N.). Mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol entsteht ein Monoxim (N., BE.).

2-Methyl-6-[2.5-diäthoxy-3-methyl-phenyl]-benzochinon-(1.4) (?) $C_{18}H_{20}O_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1334. — *B.* Man versetzt eine Lösung von 10 g Hydrotoluchinondiäthyläther (Bd. VI, S. 874) in 30—40 ccm Eisessig mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, fügt 15 g konz. Schwefelsäure hinzu und versetzt die gekühlte Lösung mit einer konz. wäßr. Lösung von 11,5 g $Na_2Cr_2O_7$ (NOELTING, WERNER, *B.* **23**, 3247). — Grünlichschwarze Nadeln (aus Alkohol), zerrieben rotbraunes Pulver. F: 139°. — Wird von alkoh. Schwefelammonium oder SO_2 zu dem 2.5(?)-Diäthyläther des 2.5.2'.5'-Tetraoxy-3.3'-dimethyldiphenyls (Bd. VI, S. 1173) reduziert.

CH_3 $O \cdot C_2H_5$ O CH_3 (?) $O \cdot C_2H_5$ O

2-Methyl-6-[2.5-dimethoxy-3-methyl-phenyl]-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) (?) $C_{16}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Methyl-6-[2.5-dimethoxy-3-methylphenyl]-benzochinon-(1.4)(?) (S. 424) mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (NIETZKI, BERNARD, *B.* **31**, 1335). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Amylalkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen. Sehr wenig löslich. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht 2-Methyl-6-[5-nitro-2-oxy-3-methyl-phenyl]-benzochinon-(1.4)(?) (S. 323). Liefert mit Essigsäureanhydrid eine Monoacetylverbindung $C_{18}H_{19}O_5N$.

CH_3 $O \cdot CH_3$ O CH_3 (?) $O \cdot CH_3$ $N \cdot OH$

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_4$.

1. ***[2.3.4-Trioxy-phenyl]-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.3.4-trioxyphenyl]-propan, 2.3.4-Trioxy-β-phenyl-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-phenyl-γ-[3.4-dimethoxy-2-acetoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-3.4-dimethoxy-2-acetoxy-β-phenyl-propiophenon, 3'.4'-Dimethoxy-2'-acetoxy-chalkon-dibromid[1]) $C_{19}H_{18}O_5Br_2 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3'.4'-Dimethoxy-2'-acetoxy-chalkon und Brom in Schwefelkohlenstoff (WOKER, v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **36**, 4239). — Weiße Prismen (aus Alkohol). F: 140°. — Liefert mit alkoh. Kalilauge 7.8-Dimethoxy-flavon (O = 1).

2. ***[2.4.6-Trioxy-phenyl]-β-phenäthyl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.4.6-trioxyphenyl]-propan, 2.4.6-Trioxy-β-phenyl-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

3.α.β-Tribrom-4.6-dimethoxy-2-acetoxy-β-phenyl-propiophenon, 3'-Brom-4'.6'-dimethoxy-2'-acetoxy-chalkon-dibromid oder **3.α.β-Tribrom-2.4-dimethoxy-6-acetoxy-β-phenyl-propiophenon, 3'-Brom-2'.4'-dimethoxy-6'-acetoxy-chalkon-dibromid**[1]) $C_{19}H_{17}O_5Br_3 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6HBr(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 2'.4'-Dimethoxy-6'-acetoxy-chalkon (S. 435) in CS_2 (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **32**, 2263). — Weiße Blättchen (aus viel Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 185° und zersetzt sich dann unter Gasentwicklung.

3.α.β-Tribrom-4.6-diäthoxy-2-acetoxy-β-phenyl-propiophenon, 3'-Brom-4'.6'-diäthoxy-2'-acetoxy-chalkon-dibromid[1]) oder **3.α.β-Tribrom-2.4-diäthoxy-6-acetoxy-β-phenyl-propiophenon, 3'-Brom-2'.4'-diäthoxy-6'-acetoxy-chalkon-dibromid** $C_{21}H_{21}O_5Br_3 = C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6HBr(O \cdot C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 2'.4'-Diäthoxy-6'-acetoxy-chalkon in CS_2 (v. K., T., *B.* **32**, 2266). — Weiße Blättchen. F: 169—170° (Gasentwicklung).

3. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[β-(3-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxo-α-[3-oxyphenyl]-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-propan, 2.4-Dioxy-β-[3-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[3-äthoxy-phenyl]-γ-[4-äthoxy-2-acetoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-4-äthoxy-2-acetoxy-β-[3-äthoxy-phenyl]-propiophenon, 3.4'-Diäthoxy-2'-acetoxy-chalkon-dibromid[1]) $C_{21}H_{22}O_5Br_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.4'-Diäthoxy-2'-acetoxy-chalkon und Brom in CS_2 (v. HARPE, v. K., *B.* **33**, 323). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 105°.

4. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxyphenyl]-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-propan, 2.4-Dioxy-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[4-methoxy-phenyl]-γ-[4-äthoxy-2-acetoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-4-äthoxy-2-acetoxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon, 4-Methoxy-4'-äthoxy-2'-acetoxy-chalkon-dibromid[1]) $C_{20}H_{20}O_5Br_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Methoxy-4'-äthoxy-2'-acetoxy-chalkon und Brom in CS_2 (v. K., OSIUS, *B.* **32**, 323). — Weiße Nadeln (aus Chloroform-Äther). F: 130—131°. — Alkoh. Kalilauge gibt als Hauptprodukt 4'-Methoxy-7-äthoxy-flavon (O = 1).

5. ***[3.4-Dioxy-phenyl]-[β-(2-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, 3.4-Dioxy-β-[2-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

α.β-Dibrom-γ-oxo-α-[2-acetoxy-phenyl]-γ-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-3.4-dimethoxy-β-[2-acetoxy-phenyl]-propiophenon, 3'.4'-Dimethoxy-2-acetoxy-chalkon-dibromid[1]) $C_{19}H_{18}O_5Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 3'.4'-Dimethoxy-2-acetoxy-chalkon in CS_2 (ZWAYER, v. K., *B.* **41**, 1340). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175° (Zers.). — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 2-[3.4-Dimethoxy-benzoyl]-cumaron (O = 1).

6. ***Phenyl-[α.β-dioxy-β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, β.γ-Dioxy-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, α.β-Dioxy-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Phenyl-[α.β-dioxy-β-(4-methoxy-phenyl)-äthyl]-keton (?), β.γ-Dioxy-α-oxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan (?), α.β-Dioxy-β-[4-methoxy-phenyl]-propiophenon (?) $C_{16}H_{16}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (?). *B.* Entsteht in kleiner Menge, wenn man Anisalacetophenon-dibromid mit 2 Mol.-Gew. methylalkoholischem Natriummethylat erhitzt (POND, SCHOFFSTALL, *Am. Soc.* **22**, 677). — Nädelchen (aus konz. alkoh. Lösung bei starkem Abkühlen). F: 90°. — Gibt in Alkohol mit $FeCl_3$ keine Färbung.

7. ***4.3'.4'-Trioxy-α-oxo-3-äthyl-diphenylmethan, [3.4-Dioxy-phenyl]-[4-oxy-3-äthyl-phenyl]-keton, 2-Äthyl-4-[3.4-dioxy-benzoyl]-phenol, 4.3'.4'-Trioxy-3-äthyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot OH$.

4.3'.4'-Trimethoxy-3-äthyl-benzophenon $C_{18}H_{20}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus o-Äthyl-anisol und Veratroylchlorid bei Gegenwart von $AlCl_3$ (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3665 Anm. 1). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103° bis 104°. Löslich in H_2SO_4 mit gelber Farbe. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkali [3.4-Dimethoxy-phenyl]-[4-methoxy-3-äthyl-phenyl]-carbinol (Bd. VI, S. 1173).

8. ***3-Oxy-2-[β-oxy-γ.γ-dimethyl-propenyl]-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4-Oxy-3-[β-oxy-γ.γ-dimethyl-propenyl]-naphthochinon-(1.2)*** $C_{15}H_{14}O_4 =$

$C_6H_4 \langle {CO-C \cdot CH:C(OH) \cdot CH(CH_3)_2 \atop CO-\overset{\|}{C} \cdot OH}$ bezw. $C_6H_4 \langle {C(OH):C \cdot CH:C(OH) \cdot CH(CH_3)_2 \atop CO —— \overset{|}{C}O}$ bezw. weitere

desmotrope Formen, ***Oxyisolapachol.*** *B.* Man kocht 6 g der Verbindung von der Formel I („Isopropylfuran-α-naphthochinon") (Syst. No. 2482) oder der Verbindung von der Formel II

I. $C_6H_4 \langle {CO \cdot C —— CH \atop CO \cdot \overset{\|}{C} \cdot O \cdot \overset{\|}{C} \cdot CH(CH_3)_2}$ II. $C_6H_4 \langle {C(:C \cdot O \cdot C \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CH \atop CO \cdot CO}$

(„Isopropylfuran-β-naphthochinon") (Syst. No. 2482) 3 Stdn. mit 600 ccm 1 %iger Natronlauge, leitet nach dem Erkalten 2—3 Stdn. Luft durch und fällt die filtrierte Lösung durch verd. Salzsäure (HOOKER, *Soc.* **69**, 1375, 1377). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133,5—134°. Sehr leicht löslich in verd. Alkohol. — Löslich in konz. Schwefelsäure unter Bildung von „Isopropylfuran-α-naphthochinon" und „Isopropylfuran-β-naphthochinon".

9. ***3-Oxy-2-[γ-oxy-γ.γ-dimethyl-propenyl]-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4-Oxy-3-[γ-oxy-γ.γ-dimethyl-propenyl]-naphthochinon-(1.2)*** $C_{15}H_{14}O_4 =$

$C_6H_4 \langle {CO \cdot C \cdot CH:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \atop CO \cdot \overset{\|}{C} \cdot OH}$ bezw. $C_6H_4 \langle {C(OH):C \cdot CH:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \atop CO —— \overset{|}{C}O}$. Existiert

in zwei anscheinend stereoisomeren Formen. Über deren Konstitution und Konfiguration vgl. HOOKER, *Soc.* **69**, 1382.

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

a) ***Hochschmelzende Form, Lomatiol*** $C_{15}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO \cdot C_{10}H_4(:O)_2 \cdot C \cdot H \\ H \cdot C \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH \end{matrix}$ (?).

V. In den Samen von Lomatia ilicifolia und Lomatia longifolia (Australien) (RENNIE, *Soc.* **67**, 787). Wird den Samen durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen. — Gelbe Nadeln. F: 127°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Alkalien. — Bei der Oxydation

I. [Strukturformel: O—C(CH₃)₂—CH=CH; C≤C; CO—CO] II. [Strukturformel: O—C(CH₃)₂—CH·OH—CH₂; C≤C; CO—CO]

durch Chromsäuregemisch entstehen Phthalsäure und Essigsäure. Wird die Lösung in wenig konz. Schwefelsäure sofort in Wasser gegossen, so scheidet sich Dehydrolapachon (Formel I) (Syst. No. 2482) aus; bleibt die Lösung aber $^1/_4$ Stde. stehen, so wird durch Wasser Oxy-β-lapachon (Formel II) (Syst. No. 2534) gefällt. — $Ag(C_{15}H_{13}O_4) + H_2O$. Kastanienbrauner, krystallinischer Niederschlag. — $Ca(C_{15}H_{13}O_4)_2 + H_2O$ (über H_2SO_4). Fast schwarze Warzen. — $Ba(C_{15}H_{13}O_4)_2 + H_2O$ (bei 100°). Orangefarbene Nadeln.

Diacetat $C_{19}H_{18}O_6 = C_{15}H_{12}O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von Lomatiol mit Acetanhydrid und etwas $ZnCl_2$ (RENNIE, *Soc.* **67**, 791). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 82°.

b) ***Niedrigschmelzende Form, Isolomatiol*** $C_{15}H_{14}O_4 = \begin{matrix} HO \cdot C_{10}H_4(:O)_2 \cdot C \cdot H \\ HO \cdot (CH_3)_2C \cdot C \cdot H \end{matrix}$ (?).

B. Beim Kochen des Dehydrolapachons mit konz. Kalilauge (RENNIE, *Soc.* **67**, 793). — Gelbe Nadeln (aus essigsäurehaltigem Wasser). F: 109—110°.

5. 1-Oxy-4.3'.6'-trioxo-2.3.5.6.2'.4'.5'-heptamethyl-diphenylmethan-tetrahydrid-(1.4.3'.6'), Didurochinon $C_{20}H_{24}O_4$ =

$CH_3 \cdot C \begin{matrix} \diagup C(CH_3) \cdot CO \diagdown \\ \diagdown CO \cdot C(CH_3) \diagup \end{matrix} C \cdot CH_2 \cdot (HO)C \begin{matrix} \diagup C(CH_3):C(CH_3) \diagdown \\ \diagdown C(CH_3):C(CH_3) \diagup \end{matrix} CO$. *B.* Bei 12-stdg. Stehen von 1 Tl. Durochinon mit 20 Tln. 5—10%iger alkoh. Kalilauge (RÜGHEIMER, HANKEL, *B.* **29**, 2180). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 202—203°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Leicht löslich in alkoh. Kalilauge mit violetter Farbe; ist, frisch aus alkoh.-alkal. Lösung durch Wasser gefällt, etwas löslich in wäßr. Natronlauge, getrocknet unlöslich in wäßr. Alkalien; braun löslich in konz. Schwefelsäure. — Bei raschem Erhitzen destilliert Durochinon. Durch Zinkstaub + Eisessig erfolgt Reduktion zu Durohydrochinon. Mit Aluminiumamalgam und Alkohol entsteht ein farbloses, sich an der Luft rasch wieder zu Didurochinon oxydierendes Reduktionsprodukt, das nach Befreiung vom Alkohol unter Fernhaltung des Luftsauerstoffs bei 4-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat eine farblose Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 235—238° liefert; acetyliert man das Reduktionsprodukt aber, gleichfalls unter Luftabschluß, durch Kochen mit Essigsäureanhydrid allein und entfernt das überschüssige Anhydrid durch Abdampfen und öfteres Eindunsten mit Alkohol, so erhält man (unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs) die Monoacetylverbindung eines Dihydrodidurochinons (S. 416). Didurochinon verändert sich nicht beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf 100° und nur wenig beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge.

Methyläther $C_{21}H_{26}O_4 = (CH_3)_3C_6(:O)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6(:O)(CH_3)_4(O \cdot CH_3)$. *B.* Durch Erhitzen von Didurochinon mit methylalkoholischer Kalilauge und CH_3I (R., H., *B.* **29**, 2182). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126°.

Äthyläther $C_{22}H_{28}O_4 = (CH_3)_3C_6(:O)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6(:O)(CH_3)_4(O \cdot C_2H_5)$. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von Didurochinon mit alkoh. Kalilauge und viel überschüssigem C_2H_5I auf 100° (R., H., *B.* **29**, 2182). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 128—130°.

Propyläther $C_{23}H_{30}O_4 = (CH_3)_3C_6(:O)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6(:O)(CH_3)_4(O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)$. *B.* Durch Erhitzen von Didurochinon mit propylalkoholischer Kalilauge und Propyljodid (R., H., *B.* **29**, 2183). — Gelbe Nädelchen. F: 116°.

Acetat $C_{22}H_{26}O_5 = (CH_3)_3C_6(:O)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6(:O)(CH_3)_4(O \cdot CO \cdot CH_3)$. *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von Didurochinon mit Essigsäureanhydrid (R., H., *B.* **29**, 2183). — Krystallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 128—132°; verliert bei 120° ca. $^1/_2$ Mol. C_2H_6O und hat dann den Schmelzpunkt 133—134°. Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 und schmilzt dann bei ca. 97—100°, getrocknet bei ca. 132°.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_4$.

1. ***2.4-Dioxy-α.α'-dioxo-dibenzyl, Phenyl-[2.4-dioxy-phenyl]-diketon, 2.4-Dioxy-benzil*** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus 2.4-Dioxy-desoxybenzoin in stark verd. Alkalicarbonatlösung mit Kaliumpermanganat in der Kälte oder in verd. Natronlauge mit konz. FEHLINGscher Lösung (FINZI, *M.* **26**, 1128). — Braun, amorph. Sintert bei 137°; F: 239°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Alkohol und Äther.

Dioxim $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei längerem Erhitzen von 2.4-Dioxy-benzil mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure (F., *M.* **26**, 1131). — $C_{14}H_{12}O_4N_2 + 2HCl$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 155—156°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Eisessig, Äther, Aceton, Petroläther, Benzol.

2. ***2.2'-Dioxy-α.α'-dioxo-dibenzyl, Bis-[2-oxy-phenyl]-diketon, 2.2'-Dioxy-benzil*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2.2'-Dimethoxy-benzil $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.2'-Dimethoxy-hydrobenzoin (Bd. VI, S. 1168) oder 2.2'-Dimethoxy-benzoin (S. 423) mit $KMnO_4$ in alkal. Lösung (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 541). — Farblose Prismen. F: 127°. — Gibt bei der Kalischmelze Salicylsäure.

3. ***4.4'-Dioxy-α.α'-dioxo-dibenzyl, Bis-[4-oxy-phenyl]-diketon, 4.4'-Dioxy-benzil*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

4.4'-Dimethoxy-benzil, Anisil $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisoin durch Versetzen der heißen Lösung in 5 Tln. 70%igem Alkohol mit FEHLINGscher Lösung (BOESLER, *B.* **14**, 327; MASON, DRYFOOS, *Soc.* **63**, 1301; BILTZ, WIENANDS, *A.* **308**, 8; BI., ARND, *A.* **339**, 267). Durch Einleiten von Luft in eine heiße Mischung von Anisoin mit 5%iger Kalilauge (BI., W.). Durch 2-stdg. Kochen von Anisoin mit alkal. $KMnO_4$-Lösung (IRVINE, MOODIE, *Soc.* **91**, 544). Durch kurzes Erwärmen von Anisoin mit CrO_3 in Eisessig (PONZIO, *R. A. L.* [5] **15** II, 125; *G.* **36** II, 595). Aus Anissäureamid mit Natriumamalgam in 30%igem Alkohol, neben anderen Produkten (HUTCHINSON, *B.* **24**, 177). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (BOE.). Destilliert unzersetzt (BOE.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (BOE.). — Liefert beim Kochen mit $SnCl_2$ in alkoh.-salzsaurer Lösung Desoxyanisoin (APITZSCH, *B.* **40**, 1803). Geht beim Kochen mit alkoh. Kali in Anisilsäure und Anissäure, beim Schmelzen mit Kali quantitativ in Anisilsäure über (BOE.). Durch 10 Minuten langes Kochen von 2 Tln. Anisil mit 1,2 Tln. salzsaurem Hydroxylamin in Methylalkohol erhält man Anisilmonoxim; erwärmt man Anisil mit einem Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade, so entstehen α- und β-Anisildioxim (STIERLIN, *B.* **22**, 377, 379). Anisil gibt mit Harnstoff in siedender alkoh. Kalilauge 5.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-hydantoin $(CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4)_2C \cdot NH$ / $OC \cdot NH$ >CO (Syst. No. 3637); analog liefert Thioharnstoff 5.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-thiohydantoin (BI., *B.* **42**, 1799). Beim Kochen von Anisil mit Semicarbazid in wäßr.-alkoh. Lösung erhält man 3-Oxy-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazin (Syst. No. 3892) und wenig Anisildisemicarbazon (BI., ARND, *A.* **339**, 267). Beim Kochen von Anisil mit N.N'-Dimethyl-harnstoff und wäßr.-alkoh. Kalilauge gelangt man zu 4.5-Dioxy-2-oxo-1.3-dimethyl-4.5-bis-[4-methoxy-phenyl]-imidazoltetrahydrid (BI., *A.* **368**, 218).

Anisilmonoxim $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 10 Minuten langem Kochen einer Lösung von 2 Tln. Anisil in 10 Tln. Methylalkohol mit 1,2 Tln. salzsaurem Hydroxylamin (STIERLIN, *B.* **22**, 379). Aus Desoxyanisoin (S. 321) mit Isoamylnitrit und Natriumäthylat (WIECHELL, *A.* **279**, 340). — Krystalle. F: 130° (ST.), 133° (W.). Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$, Eisessig und Benzol (ST.).

Phenetilmonoxim $C_{18}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Desoxyphenetoin (S. 321) analog Anisilmonoxim (WIECHELL, *A.* **279**, 343). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136°. Leicht löslich in Äther, $CHCl_3$ und Benzol, weniger in Alkohol und Ligroin.

Anisildioxime $C_{16}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.

a) ***syn-Anisildioxim, α-Anisildioxim*** $C_{16}H_{16}O_4N_2$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C$——$C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ (mit $N \cdot OH$ und $HO \cdot N$ an den beiden C). Zur Konfiguration[1]) vgl. TSCHUGAJEW, *B.* **41**,

[1]) Vgl. jedoch die Anm. in Bd. VII, S. 760.

1680. — *B.* Entsteht neben *β*-Anisildioxim bei 2—2½-stdg. Erwärmen einer konz. Lösung von Anisil in Methylalkohol mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und 1—2 Tropfen konz. Salzsäure; das *α*-Dioxim scheidet sich aus; das *β*-Dioxim erhält man durch Eindampfen des Filtrats (STIERLIN, *B.* **22**, 377). — Krystallpulver. F: 217° (ST.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem Eisessig (ST.). — Geht beim Erhitzen mit Alkohol auf 160—170° in das *β*-Anisildioxim über (ST.). Liefert mit Metallsalzen komplexe Salze (Glyoximine) (TSCH.). — $NiC_{32}H_{30}O_8N_4$. Bräunliche Prismen oder Nädelchen (aus heißem Pyridin + Alkohol) (TSCH.).

Diacetat $C_{20}H_{20}O_6N_2$ = $[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Kochen von *α*-Anisildioxim mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid bis zur Lösung (STIERLIN, *B.* **22**, 379). — Prismen. F: 139°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

b) ***anti-Anisildioxim, β-Anisildioxim*** $C_{16}H_{16}O_4N_2$ =
$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C - C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$
$HO \cdot \ddot{N} \quad \ddot{N} \cdot OH$
. Zur Konfiguration[1]) vgl. TSCHUGAJEW, *B.* **41**, 1680. — *B.* Neben *α*-Anisildioxim beim Erwärmen von Anisil mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und etwas konz. Salzsäure in Methylalkohol auf dem Wasserbade (STIERLIN, *B.* **22**, 378). Aus 2 Tln. Anisil mit 6 Tln. absol. Alkohol, 1,2 Tln. salzsaurem Hydroxylamin und 2 Tropfen konz. Salzsäure bei 170° (ST.). Beim Erhitzen von Anisil mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung und wäßr. Natronlauge am Rückflußkühler (PONZIO, *R. A. L.* [5] **15** II, 125; *G.* **36** II, 595). Beim Erhitzen von *α*-Anisildioxim mit 2—3 Tln. absol. Alkohol auf 160—170° (ST.). — Nadeln (aus Benzol). F: 195° (ST.; P.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (ST.). — Bildet mit Metallsalzen keine komplexen Salze (TSCH.). Mit NaOCl in alkal. Lösung entsteht Bis-[4-methoxy-phenyl]-furoxan (Syst. No. 4638) (P.).

Diacetat $C_{20}H_{20}O_6N_2$ = $[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)-]_2$. *B.* Durch Kochen von *β*-Anisildioxim mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid bis zur Lösung (STIERLIN, *B.* **22**, 379). — F: 130°. Leichter löslich in Alkohol und Eisessig als die entsprechende *α*-Verbindung.

Anisildisemicarbazon $C_{18}H_{20}O_4N_6$ = $[CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2)-]_2$. *B.* Beim Kochen von 0,5 g Anisil und 4,5 g Kaliumacetat in 130 g Alkohol mit 4,5 g salzsaurem Semicarbazid in 30 g Wasser in geringer Menge, neben 3-Oxy-5.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-1.2.4-triazin (BILTZ, ARND, *A.* **339**, 268). — Blättchen (aus Eisessig + Wasser). F: 254—255°. Leicht löslich in Eisessig, sehr wenig in Chloroform, Benzol und Äther. Unlöslich in Natronlauge.

3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzil $C_{14}H_6O_4Cl_4$ = $HO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot OH$. *B.* Man erhitzt 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-stilben mit 30 Tln. Methylalkohol oder Äthylalkohol und überschüssigem Brom 2 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 100° (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 89). Man erhitzt 3.5.3'.5'-*α.α'*-Hexachlor-stilbenchinon (Bd. VII, S. 767) mit wäßr. Aceton oder mit Methylalkohol 2 Stdn. im geschlossenen Rohr auf 130° oder kocht es mit Essigsäure am Rückflußkühler (Z., F.; vgl. Z., *J. pr.* [2] **59**, 233). Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-*α.α'*-dibrom-stilbenchinon durch Erhitzen mit wäßr. Aceton oder mit Methylalkohol auf 130—140°, glatter durch Kochen mit Essigsäure und Natriumacetat (Z., WAGNER, *A.* **338**, 249). — Gelbliche Nädelchen (aus siedendem Eisessig), die bei 300° noch nicht schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unzersetzt sublimieren (Z., F.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, am leichtesten in Aceton; unzersetzt löslich in Alkalien (Z., F.). — Liefert mit o-Phenylendiamin in Eisessig 2.3-Bis-[3.5-dichlor-4-oxy-phenyl]-chinoxalin (Syst. No. 3543) (Z.; Z., F.).

Diacetat $C_{18}H_{10}O_6Cl_4$ = $[CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO-]_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzil oder 3.5.3'.5'.*α.α'*-Hexachlor-stilbenchinon beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 89). — Gelbe Täfelchen (aus Eisessig). F: 165°.

3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil $C_{14}H_6O_4Br_4$ = $HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Reduktion von 3.5.3'.5'.*α.α'*-Hexabrom-4.4'-dioxy-dibenzyl in Eisessig mit Zink und Bromwasserstoffsäure, neben 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-stilben (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 32). Entsteht durch Oxydation von 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-stilben, wenn man eine Suspension von 4.4'-Dioxy-stilben in Eisessig mit überschüssigem Brom versetzt und den Eisessig verdampft (Z., F., *A.* **325**, 33). In geringer Menge aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-stilbenchinon durch Erhitzen mit Alkohol im Druckrohr auf 100°, neben 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxystilben (Z., F., *A.* **325**, 37 Anm.). Beim Erwärmen einer Lösung von 4.4'-Dioxy-desoxybenzoin in 10 Tln. Eisessig mit überschüssigem Brom (Z., F., *A.* **325**, 90). — Schwach gelbliche Nädelchen (aus Aceton), die sich bei 270° noch nicht verändern; sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, leichter in Aceton (Z., F., *A.*

---

[1]) Vgl. jedoch die Anm. in Bd. VII, S. 760.

325, 90). Unzersetzt löslich in Sodalösung (Z., F., *A.* **325**, 33). — Liefert mit o-Phenylendiamin 2.3-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-chinoxalin (Z., F., *A.* **325**, 91).

Diacetat $C_{18}H_{10}O_6Br_4 = [CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO-]_2$. *B.* Aus 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil und Acetanhydrid bei Gegenwart von etwas H_2SO_4 (Z., F., *A.* **325**, 90). — Gelbe, rechteckige Tafeln (aus Eisessig). F: 191°.

4. ***6.6'-Dioxy-3¹.3'¹-dioxo-3.3'-dimethyl-diphenyl, 6.6'-Dioxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3')*** $C_{14}H_{10}O_4 = (HO)(OHC)C_6H_3 \cdot C_6H_3(CHO)(OH)$.

6.6'-Dimethoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3') $C_{16}H_{14}O_4 = (CH_3 \cdot O)(OHC)C_6H_3 \cdot C_6H_3(CHO)(O \cdot CH_3)$. *Darst.* Durch Einleiten von HCl in ein Gemisch aus 3 g 2.2'-Dimethoxy-diphenyl, 40 g Benzol, 10 g $AlCl_3$ und 10 ccm wasserfreier HCN zuerst unter Kühlung, dann bei allmählich bis 70° steigender Temperatur und Zersetzen des Reaktionsproduktes durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (GATTERMANN, *A.* **357**, 382). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130°.

6.6'-Diäthoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3') $C_{18}H_{18}O_4 = (C_2H_5 \cdot O)(OHC)C_6H_3 \cdot C_6H_3(CHO)(O \cdot C_2H_5)$. *Darst.* Analog dem 6.6'-Dimethoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3') (G., *A.* **357**, 383). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 128°.

5. ***1.2.5- oder 1.5.6-Trioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.2.5- oder 1.5.6-Trioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.2.5.9- oder 1.2.5.10-Tetraoxy-anthracen, 1.2.5- oder 1.5.6-Trioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3 < {CO \atop CH_2} > C_6H_2(OH)_2$ bezw. $HO \cdot C_6H_3 \left\{ {C(OH) \atop CH} \right\} C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 1.2.5-Trioxy-anthrachinon (Oxyanthrarufin) durch Reduktion mit Zinkstaub und verd. Ammoniak (GRAEBE, THODE, *A.* **349**, 218). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 258°. — Liefert mit Dimethylsulfat und Natronlauge einen Monomethyläther.

Monomethyläther $C_{15}H_{12}O_4 = C_{14}H_9O_3(O \cdot CH_3)$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung mit Dimethylsulfat und Natronlauge (G., T., *A.* **349**, 218). — Krystalle (aus Alkohol). F: 140°.

6. ***1.2.3- oder 2.3.4-Trioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.2.3- oder 2.3.4-Trioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.2.3.9- oder 1.2.3.10-Tetraoxy-anthracen, 1.2.3- oder 2.3.4-Trioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4 < {CO \atop CH_2} > C_6H(OH)_3$ bezw. $C_6H_4 \left\{ {C(OH) \atop CH} \right\} C_6H(OH)_3$. *B.* Beim allmählichen Eintragen von 5 Tln. rauchender Salzsäure in ein kochendes Gemisch aus 1 Tl. Anthragallol, 5 Tln. Zinn und 40 Tln. Eisessig (LIEBERMANN, *B.* **21**, 444). — Gelbliche Nadeln. Löst sich in Alkalien; die gelbbraune Lösung wird an der Luft sofort violett. — Liefert ein Tetraacetylderivat (Bd. VI, S. 1176).

7. ***2.5.6-Trioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.5.6-Trioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.2.6.10-Tetraoxy-anthracen, 2.5.6-Trioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3 < {CO \atop CH_2} > C_6H_2(OH)_2$ bezw. $HO \cdot C_6H_3 \left\{ {C(OH) \atop CH} \right\} C_6H_2(OH)_2$, ***Desoxyflavopurpurin.*** *B.* Durch Reduktion von Flavopurpurin mit Zinkstaub und Ammoniak (BAYER & Co., D. R. P. 117923; *C.* **1901 I**, 600; GRAEBE, THODE, *A.* **349**. 214). — Gelbe Krystalle. F: 258° (G., TH.). Löst sich in Natronlauge rötlichgelb, in konz. Schwefelsäure bräunlichgelb (BA. & Co.). — Liefert mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung den Trimethyläther (s. u.) (G., TH.).

Trimethyläther $C_{17}H_{16}O_4 = C_{14}H_7O(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Lösen von 4'.5.6-Trimethoxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) in konz. Schwefelsäure (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2799). Durch Behandeln von Desoxyflavopurpurin mit Dimethylsulfat und Alkali (G., TH., *A.* **349**, 215). — Nädelchen (aus Benzol). F: 169—170° (BI., Y. DE SCH.). Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig (BI., Y. DE SCH.). Unlöslich in Kalilauge (BI., Y. DE SCH.). — Wird von CrO_3 in Eisessig zum Flavopurpurintrimethyläther oxydiert (BI., Y. DE SCH.; G., TH.).

8. ***3.4.6-Trioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 3.4.6-Trioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.2.7.10-Tetraoxy-anthracen, 3.4.6-Trioxy-anthranol-(9)*** $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3 < {CO \atop CH_2} > C_6H_2(OH)_2$ bezw. $HO \cdot C_6H_3 \left\{ {C(OH) \atop CH} \right\} C_6H_2(OH)_2$, ***Desoxyanthrapurpurin.*** Zur Konstitution vgl. GRAEBE, *A.* **349**, 203. — *B.* Durch Reduktion von Anthrapurpurin mit Ammoniak und Zinkstaub (LIEBERMANN, *B.* **21**, 443; GRAEBE,

BERNHARD, *A.* **349**, 227). — Gelbliche Nädelchen. — Liefert durch Methylierung mit Dimethylsulfat und Natronlauge und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Natriumdichromat in Eisessig Anthrapurpurintrimethyläther (G., B.). Gibt bei der Acetylierung ein Tetraacetylderivat (Bd. VI, S. 1176) (L.).

9. ***1.4.10-Trioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.4.10-Trioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.4.9.10-Tetraoxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CH(OH)}>C_6H_2(OH)_2$ bezw. $C_6H_4\left\{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(OH)}{C(OH)}\right\}C_6H_2(OH)_2$, ***Chinizarindihydrid, Leukochinizarin*** („Leukochinizarin II“)[1]. *B.* Durch Reduktion von 1.4-Dioxy-anthrachinon (Chinizarin) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und Phosphor, mit $SnCl_2$ und Salzsäure (LIEBERMANN, *A.* **212**, 14) oder in alkal. Lösung mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 139; *C.* **1908** I, 2178). Durch Reduktion von 50 Tln. 1.2.4-Trioxy-anthrachinon (Purpurin) in 250—400 Tln. Eisessig mit 50 Tln. Zinkstaub bei 70—80° (BAYER & Co., D. R. P. 89027; *Frdl.* **4**, 322). Aus 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon, 2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon, 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) oder 1.4-Diamino-anthrachinon durch einen Überschuß von Zinnchlorür und Salzsäure in der Hitze (Höchster Farbw., D. R. P. 148792; *C.* **1904** I, 557). Aus Leuko-1-oxy-4-amino-anthrachinon (Syst. No. 1878) durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (Hö. Fa., D. R. P. 207668; *C.* **1909** I, 1287). Durch Reduktion der aus Purpurin durch Einw. aromatischer Basen entstehenden 1.4-Dioxy-2-arylamino-anthrachinone mit Zinkstaub und Eisessig (B. & Co., D. R. P. 95271; *C.* **1898** I, 814; vgl. B. & Co., D. R. P. 95494; *C.* **1898** I, 815). Bei der Behandlung von Chinizaringrün-disulfonsäure (Formel I)[2] oder von Alizarinirisol (Formel II)[2] mit $SnCl_2$ und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C* **1904** I, 101) — Gelbe Nadeln oder goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 150° (B. & Co., D. R. P. 89027), 153—154° (FR., SCH., *C.* **1904** I, 101), 155° (G., *C.* **1908** I, 2178). Löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe und schwach blauer Fluorescenz

I. (Anthrachinon mit 2 × $NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH_3$ in 1.4-Stellung; CO, CO, $NH\cdot$, SO_3H, SO_3H, $NH\cdot$, $\cdot CH_3$, $\cdot CH_3$)

II. (Anthrachinon mit $NH\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot CH_3$ und OH in 1.4-Stellung; CO, CO, $NH\cdot$, SO_3H, $\cdot CH_3$, OH)

(G., *C.* **1908** I, 2178). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung fluoresciert auf Zusatz von Borsäure (G., *J. pr.* [2] **76**, 139; *C.* **1908** I, 2178). Die gelbe Lösung in Alkalien wird an der Luft blau (Bildung von Chinizarin) (LIEBERMANN, *A.* **212**, 14; B. & Co., D. R. P. 89027). — Geht, mit konz. Schwefelsäure erhitzt, bei ca. 130° in Chinizarin über (B. & Co., D. R. P. 89027). Beim Behandeln von Leukochinizarin mit alkoh. Ammoniak bei 100° entsteht Leuko-1.4-diamino-anthrachinon (Hö. Fa., D. R. P. 205149; *C.* **1909** I, 477). Durch Erhitzen mit Anilin in Eisessig auf 120—125° entsteht 1-Oxy-4-anilino-oxanthranol (Leukochinizarinmonanilid) (Syst. No. 1878) (B. & Co., D. R. P. 93223; *Frdl.* **4**, 320); nach GRANDMOUGIN (*J. pr.* [2] **76**, 140; *Rev. gén. des Matières colorantes* **12**, 37; *C.* **1908** I, 2178) entsteht indessen bei Luftzutritt direkt 1-Oxy-4-anilino-anthrachinon; beim Erhitzen mit Anilin und Borsäure in Eisessig bildet sich 1.4-Dianilino-anthrachinon (G., *J. pr.* [2] **76**, 140). Beim Erhitzen von Leukochinizarin mit der 4—5-fachen Menge p-Toluidin und sehr wenig Salzsäure auf 100° entsteht zunächst 1-Oxy-4-p-toluidino-oxanthranol, das sich sehr leicht zu 1-Oxy-4-p-toluidino-anthrachinon (Chinizarinblau) oxydiert (FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* **1904** II, 339). Mit überschüssigem p-Toluidin bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart von etwas Borsäure entsteht 1.4-Bis-p-toluidino-oxanthranol (B. & Co., D. R. P. 91152; *Frdl.* **4**, 318; D. R. P. 95494; *C.* **1898** I, 815; FR., SCH., *C.* **1904** II, 339), das bei Luftzutritt oder bei Zusatz von Chinizarin (B. & Co., D. R. P. 91149, 91150; *Frdl.* **4**, 315, 316) in 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon (Chinizaringrün) übergeht (FR., SCH., *C.* **1904** II, 339). Die analog aus Leukochinizarin mit 1 und 2 Mol.-Gew. p-Toluidin-sulfonsäure-(3) ($NH_2 = 1$) dargestellten Verbindungen (vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 181879; *C.* **1907** II, 765) sind als Alizarindirektviolett bezw. Alizarindirektgrün im Handel (vgl. SCHULTZ, *Tab.* 852, 865). Kondensation von Leukochinizarin mit Bis-[2-amino-phenyl]-disulfid zu einem schwefelhaltigen Küpenfarbstoff: FRIEDLÄNDER, MAUTHNER, *C.* **1904** II, 1175. — Leukochinizarin färbt chromierte Wolle dunkelbraun (Höchster Farbw., D. R. P. 148792; *C.* **1904** I, 557).

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] weisen K. H. MEYER, SANDER (*A.* **420**, 116, 122) nach, daß die Verbindung das 1.4.10-Trioxy-anthron-(9) ist. Sie erhalten auch das 1.4.9.10-Tetraoxy-anthracen, welches bei 131—136° schmilzt.

[2]) Die Konstitution dieser Verbindungen wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von R. MEYER (*B.* **53**, 1265) bewiesen.

10. ***1.3.10- oder 2.4.10-Trioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.3.10- oder 2.4.10-Trioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.3.9.10-Tetraoxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4<\!\!\begin{smallmatrix}CO\\CH(OH)\end{smallmatrix}\!\!>C_6H_2(OH)_2$ bezw. $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix}C(OH)\\C(OH)\end{smallmatrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$, ***Purpuroxanthindihydrid, Dihydropurpuroxanthin.*** *Darst.* Man kocht $^1/_2$ Stde. lang 1 Tl. Purpuroxanthin mit 5 Tln. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und etwas weißem Phosphor (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] **18**, 230). — Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Äther. Löst sich mit brauner Farbe in kaustischen Alkalien; die Lösung oxydiert sich rasch an der Luft und enthält dann Purpuroxanthin.

11. ***1.2.10- oder 3.4.10-Trioxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.2.10- oder 3.4.10-Trioxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.2.9.10-Tetraoxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_4 = C_6H_4<\!\!\begin{smallmatrix}CO\\CH(OH)\end{smallmatrix}\!\!>C_6H_2(OH)_2$ bezw. $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix}C(OH)\\C(OH)\end{smallmatrix}\right\}C_6H_2(OH)_2$, ***Leukoalizarin.*** *B.* Aus Alizarin mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in siedender alkal. Lösung (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 141; *C.* **1908** I, 2179). — Braune Blättchen (aus Eisessig). F: 150°. Sehr leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe, die allmählich in Rot übergeht; löslich in NaOH mit bordeauxroter Farbe.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_4$.

1. ***[2-Oxy-phenyl]-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-[2-oxy-phenyl]-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2-Oxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'-Trioxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Oxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-3.4-dimethoxy-chalkon[1]) $C_{17}H_{16}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrumaldehyd und 2-Oxy-acetophenon in alkoh. Lösung mittels Natronlauge (BERSTEIN, FRASCHINA, v. KOSTANECKI, *B.* **38**, 2178). — Orangegelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 115°. Lösung in konz. Schwefelsäure rotgelb. — Lagert sich beim Kochen mit alkoh. Salzsäure in 3'.4'-Dimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) um.

2. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4-Dioxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 2.4-Dioxy-ω-salicylal-acetophenon, 2.2'.4'-Trioxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Oxy-4-methoxy-ω-[2-methoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-2.4'-dimethoxy-chalkon[1]) $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Resacetophenon-4-methyläther (Päonol) und 2-Methoxy-benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (v. KOSTANECKI, v. SZLAGIER, *B.* **37**, 4156). — Tiefgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 94°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure dunkelrot und gibt eine gelbe Lösung. — Wird von HCl in siedendem Alkohol in 7.2'-Dimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) übergeführt.

2.4-Dimethoxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 2.4-Dimethoxy-ω-salicylal-acetophenon, 2-Oxy-2'.4'-dimethoxy-chalkon[1]) $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Man erhitzt 60 g Salicylaldehyd und 78 g Resacetophenondimethyläther in 50 ccm Methylalkohol mit 250 ccm 20%iger Kalilauge zum Sieden (PERKIN, ROBINSON, TURNER, *Soc.* **93**, 1109, 1113). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 124°. — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure entsteht das Hydrochlorid des 2-[2.4-Dimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorids $C_{17}H_{15}O_3Cl + HCl + 2H_2O$ (Syst. No. 2423). — $KC_{17}H_{15}O_4$. Orangerote Krystalle. — Hydrochlorid. *B.* Aus der Lösung des Ketons in Eisessig beim Einleiten von HCl in der Kälte (P., R., T.). Rote Krystalle; wird durch Wasser zersetzt. — $C_{17}H_{16}O_4 + 2HCl + FeCl_3$. *B.* Aus der Lösung des Ketons in Eisessig durch eine konz. Lösung von $FeCl_3$ in konz. Salzsäure (P., R., T.). Roter krystallinischer Niederschlag. F: 178° (Zers.). Wasser regeneriert das Keton.

2-Oxy-4-äthoxy-ω-[2-äthoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-2.4'-diäthoxy-chalkon[1]) $C_{19}H_{20}O_4 = (C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Salicylaldehyd-äthyläther und Resacetophenon-4-äthyläther in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (v. KOSTANECKI, v. SALIS, *B.* **32**, 1031). — Rotstichig gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 125°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot und gibt eine orangefarbene Lösung. — Natriumsalz. Intensiv gelbe, schwer lösliche Nadeln.

4-Äthoxy-2-acetoxy-ω-[2-äthoxy-benzal]-acetophenon, 2.4'-Diäthoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]) $C_{21}H_{22}O_5 = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. Gelbliche Spieße (aus Alkohol). F: 78—79° (v. K., v. S., *B.* **32**, 1031).

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

3. *[3.4-Dioxy-phenyl]-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 3.4-Dioxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 3.4-Dioxy-ω-salicylal-acetophenon, 2.3'.4'-Trioxy-chalkon*[1] $C_{15}H_{12}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3$·CO·CH:CH·C_6H_4·OH.

3.4-Dimethoxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 3.4-Dimethoxy-ω-salicylal-acetophenon, 2-Oxy-3'.4'-dimethoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{16}O_4$ = $(CH_3·O)_2C_6H_3$·CO·CH:CH·C_6H_4·OH. *B.* Aus Salicylaldehyd und Acetoveratron bei Gegenwart von starker Natronlauge (ZWAYER, v. KOSTANECKI, *B.* **41**, 1339). — Gelbe Prismen. F: 148°. — Wird durch H_2SO_4 rot gefärbt und orangefarben gelöst. — Natriumsalz. Rot. Leicht löslich in Wasser, schwer in Natronlauge.

4. *[2.4-Dioxy-phenyl]-[3-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[3-oxy-phenyl]-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4-Dioxy-ω-[3-oxy-benzal]-acetophenon, 3.2'.4'-Trioxy-chalkon*[1] $C_{15}H_{12}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3$·CO·CH:CH·C_6H_4·OH.

2-Oxy-4-methoxy-ω-[3-methoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-3.4'-dimethoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{16}O_4$ = $(CH_3·O)(HO)C_6H_3$·CO·CH:CH·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Aus Resacetophenon-4-methyläther (Päonol) und 3-Methoxy-benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (v. KOSTANECKI, WIDMER, *B.* **37**, 4159). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 80—81°. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure rot und geht mit gelber Farbe in Lösung. — Wird von alkoh.-wäßr. Schwefelsäure in 7.3'-Dimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) übergeführt.

2-Oxy-4-äthoxy-ω-[3-äthoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-3.4'-diäthoxy-chalkon[1] $C_{19}H_{20}O_4$ = $(C_2H_5·O)(HO)C_6H_3$·CO·CH:CH·C_6H_4·O·C_2H_5. *B.* Aus Resacetophenon-4-äthyläther und 3-Äthoxy-benzaldehyd in alkoh. Natriumäthylatlösung (v. HARPE, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 322). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 85°. Wird durch H_2SO_4 orange gefärbt und geht mit intensiv gelber Farbe in Lösung. — Natriumsalz. Gelb. Sehr wenig löslich in Wasser.

4-Methoxy-2-acetoxy-ω-[3-methoxy-benzal]-acetophenon, 3.4'-Dimethoxy-2'-acetoxy-chalkon[1] $C_{19}H_{18}O_5$ = $(CH_3·O)(CH_3·CO·O)C_6H_3$·CO·CH:CH·$C_6H_4$·O·$CH_3$. Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 70—71° (v. KOSTANECKI, WIDMER, *B.* **37**, 4159).

4-Äthoxy-2-acetoxy-ω-[3-äthoxy-benzal]-acetophenon, 3.4'-Diäthoxy-2'-acetoxy-chalkon[1] $C_{21}H_{22}O_5$ = $(C_2H_5·O)(CH_3·CO·O)C_6H_3$·CO·CH:CH·$C_6H_4$·O·$C_2H_5$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 68° (v. HARPE, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 323).

5. *[2.4-Dioxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4-Dioxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenon, 4.2'.4'-Trioxy-chalkon*[1] $C_{15}H_{12}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3$·CO·CH:CH·C_6H_4·OH.

2-Oxy-4-methoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-4-methoxy-ω-anisal-acetophenon, 2'-Oxy-4.4'-dimethoxy-chalkon[1]**, Anisalpäonol** $C_{17}H_{16}O_4$ = $(CH_3·O)(HO)C_6H_3$·CO·CH:CH·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Aus Anisaldehyd und Resacetophenon-4-methyläther in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (v. KOSTANECKI, OSIUS, *B.* **32**, 322). — Gelbe Nadeln. F: 113—114° (v. K., O.). Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot und liefert eine hellorange Lösung (v. K., O.). — Gibt mit verd. Salzsäure in Alkohol 7.4'-Dimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) (JUPPEN, v. KOSTANECKI, *B.* **37**, 4161). — Natriumsalz. Gelb, sehr wenig löslich in Wasser (v. K., O.).

2-Oxy-4-äthoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-4-äthoxy-ω-anisal-acetophenon, 2'-Oxy-4-methoxy-4'-äthoxy-chalkon[1] $C_{18}H_{18}O_4$ = $(C_2H_5·O)(HO)C_6H_3$·CO·CH:CH·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Aus Anisaldehyd und Resacetophenon-4-äthyläther in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (v. K., OSIUS, *B.* **32**, 323). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle rot und erzeugt eine hellorangefarbene Lösung.

4-Methoxy-2-acetoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 4-Methoxy-2-acetoxy-ω-anisal-acetophenon, 4.4'-Dimethoxy-2'-acetoxy-chalkon[1] $C_{19}H_{18}O_5$ = $(CH_3·O)(CH_3·CO·O)C_6H_3$·CO·CH:CH·$C_6H_4$·O·$CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104° (v. K., O., *B.* **32**, 322).

4-Äthoxy-2-acetoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 4-Äthoxy-2-acetoxy-ω-anisal-acetophenon, 4-Methoxy-4'-äthoxy-2'-acetoxy-chalkon[1] $C_{20}H_{20}O_5$ = $(C_2H_5·O)(CH_3·CO·O)C_6H_3$·CO·CH:CH·$C_6H_4$·O·$CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 75° (v. K., O., *B.* **32**, 323).

6. *[2.5-Dioxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.5-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.5-Dioxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenon, 4.2'.5'-Trioxy-chalkon*[1] $C_{15}H_{12}O_4$ = $(HO)_2C_6H_3$·CO·CH:CH·C_6H_4·OH.

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

2-Oxy-5-methoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-5-methoxy-ω-anisal-acetophenon, 2'-Oxy-4.5'-dimethoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des 6.4'-Dimethoxy-4-oxo-flavans (O = 1) mit Natriumäthylatlösung (COURANT, v. KOSTANECKI, *B.* **39**, 4033). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 130°. Löslich in H_2SO_4 und in Natronlauge mit roter Farbe. — Natriumsalz. Orangerot.

2.5-Diäthoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2.5-Diäthoxy-ω-anisal-acetophenon, 4-Methoxy-2'.5'-diäthoxy-chalkon[1] $C_{20}H_{22}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Chinacetophenondiäthyläther und Anisaldehyd bei Gegenwart von Natronlauge (v. KOSTANECKI, ODERFELD, *B.* **32**, 1927 Anm.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 76,5—77,5°. Konz. Schwefelsäure färbt die Krystalle dunkelrot und gibt eine gelblichrote Lösung.

7. ***[2.3.4-Trioxy-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.3.4-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.3.4-Trioxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.3'.4'-Trioxy-chalkon***[1]***, Benzal-gallacetophenon*** $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

2-Oxy-3.4-dimethoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'-Oxy-3'.4'-dimethoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzaldehyd und Gallacetophenon-3.4-dimethyläther in Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (WOKER, v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **36**, 4238). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98° (W., v. K., T.). In konz. Schwefelsäure orangerot löslich (W., v. K., T.). — Geht durch längeres Kochen mit Alkohol + verd. Schwefelsäure in 7.8-Dimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) über (DOBRZYŃSKI, v. KOSTANECKI, *B.* **37**, 2807).

3.4-Dimethoxy-2-acetoxy-ω-benzal-acetophenon, 3'.4'-Dimethoxy-2'-acetoxy-chalkon[1] $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 110° (WOKER, v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **36**, 4239).

2.3.4-Trioxy-ω-[2-nitro-benzal]-acetophenon, 2-Nitro-2'.3'.4'-trioxy-chalkon[1], **[2-Nitro-benzal]-gallacetophenon** $C_{15}H_{11}O_6N = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und Gallacetophenon in Alkohol durch HCl (RUPE, VEIT, *C.* **1906** I, 1417). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 212°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, Ligroin, Chloroform. In konz. Schwefelsäure rot, in Natronlauge braun löslich.

Triacetat $C_{21}H_{17}O_9N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 165°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig (R., V., *C.* **1906** I, 1417).

2.3.4-Trioxy-ω-[3-nitro-benzal]-acetophenon, 3-Nitro-2'.3'.4'-trioxy-chalkon[1], **[3-Nitro-benzal]-gallacetophenon** $C_{15}H_{11}O_6N = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 10 g Gallacetophenontriacetat und 5 g 3-Nitro-benzaldehyd mit HCl in Alkohol (R., V., *C.* **1906** I, 1417). — Hellgelbe Nadeln. F: 94°. Leicht löslich. In konz. Schwefelsäure rot, in Natronlauge graugrün löslich.

Triacetat $C_{21}H_{17}O_9N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 152°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton (R., V., *C.* **1906** I, 1417).

2.3.4-Trioxy-ω-[4-nitro-benzal]-acetophenon, 4-Nitro-2'.3'.4'-trioxy-chalkon[1], **[4-Nitro-benzal]-gallacetophenon** $C_{15}H_{11}O_6N = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog dem [3-Nitro-benzal]-gallacetophenon (R., V., *C.* **1906** I, 1417). — Gelbe Nadeln. F: 138°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Chloroform. In konz. Schwefelsäure rot, in Natronlauge braun löslich.

Triacetat $C_{21}H_{17}O_9N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton (R., V., *C.* **1906** I, 1417).

8. ***[2.4.6-Trioxy-phenyl]-styryl-keton, γ-Oxo-α-phenyl-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4.6-Trioxy-ω-benzal-acetophenon, 2'.4'.6'-Trioxy-chalkon***[1] $C_{15}H_{12}O_4 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-benzal-acetophenon, 2'-Oxy-4'.6'-dimethoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{16}O_4 = (CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phloracetophenon-2.4-dimethyläther und Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (v. KOSTANECKI, TAMBOR, EMILEWICZ, *B.* **32**, 2263). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 91—92° (v. K., T., E.). Sehr wenig löslich in wäßr. Alkalien (v. K., T., E.). — Geht durch 24-stdg. Kochen mit Alkohol + verd. Salzsäure in 5.7-Dimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) über (v. KOSTANECKI, LAMPE, TAMBOR, *B.* **38**, 2803).

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

2-Oxy-4.6-diäthoxy-ω-benzal-acetophenon, 2′-Oxy-4′.6′-diäthoxy-chalkon[1]) $C_{19}H_{20}O_4 = (C_2H_5\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phloracetophenon-2.4-diäthyläther und Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (v. K., T., BEDUARSKI, *B.* **32**, 2265). — Tief gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118—119°.

2.4-Dimethoxy-6-acetoxy-ω-benzal-acetophenon, 2′.4′-Dimethoxy-6′-acetoxy-chalkon[1]) $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3\cdot O)_2(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_2\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. Blättchen (aus Alkohol). F: 129—130° (v. K., T., EMILEWICZ, *B.* **32**, 2263).

2.4-Diäthoxy-6-acetoxy-ω-benzal-acetophenon, 2′.4′-Diäthoxy-6′-acetoxy-chalkon[1]) $C_{12}H_{22}O_5 = (C_2H_5\cdot O)_2(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_2\cdot CO\cdot CH{:}CH\cdot C_6H_5$. Gelbliche Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 25° (v. K., T., BEDUARSKI, *B.* **32**, 2266).

9. ***a.γ-Dioxo-a-phenyl-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-propan, 2.4-Dioxy-dibenzoylmethan, 2.4-Dioxy-ω-benzoyl-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4-Dimethoxy-dibenzoylmethan, 2.4-Dimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzoesäure-äthylester und Acetophenon in Äther bei Gegenwart von Natrium (PERKIN, SCHIESS, *Soc.* **85**, 160). — Platten (aus Alkohol). F: 55°. Leicht löslich in Äther, weniger in Alkohol, Petroläther. — $Cu(C_{17}H_{15}O_4)_2 + C_6H_6$. Grüne Nadeln (aus Benzol).

2.4-Diäthoxy-dibenzoylmethan, 2.4-Diäthoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Erwärmen von 4 g Resacetophenondiäthyläther mit 8 g Benzoesäureäthylester und 0,5 g Natrium (v. KOSTANECKI, RÓŻYCKI, *B.* **34**, 3726). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot. — Durch 2-stdg. Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht 7-Äthoxy-flavon (O = 1).

10. ***a.γ-Dioxo-a-phenyl-γ-[2.5-dioxy-phenyl]-propan, 2.5-Dioxy-dibenzoylmethan, 2.5-Dioxy-ω-benzoyl-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.5-Diäthoxy-dibenzoylmethan, 2.5-Diäthoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{19}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von 0,7 g Natrium auf ein Gemisch von 7 g Benzoesäureäthylester und 5 g Chinacetophenondiäthyläther (CRIVELLI, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 2514). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72—74°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot. — Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht 6-Oxy-flavon (O = 1).

11. ***a.γ-Dioxo-a-[2-oxy-phenyl]-γ-[3-oxy-phenyl]-propan, 2.3′-Dioxy-dibenzoylmethan*** $C_{15}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Methoxy-3′-äthoxy-dibenzoylmethan $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erwärmen von 5 g 2-Methoxy-benzoesäure-äthylester mit 2 g 3-Äthoxy-acetophenon und 0,3 g Natrium auf 115° (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **34**, 1692). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 63°. — Wird von Jodwasserstoffsäure in 3′-Äthoxy- bezw. 3′-Oxy-flavon (O = 1) übergeführt.

12. ***a.γ-Dioxo-a-[2-oxy-phenyl]-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, 2.4′-Dioxy-dibenzoylmethan*** $C_{15}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.4′-Diäthoxy-dibenzoylmethan $C_{19}H_{20}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthoxy-benzoesäure-äthylester und 4-Äthoxy-acetophenon durch metallisches Natrium (GROSSMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **33**, 2516). — Schwach fleischrote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 110—111°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot. — Durch mehrstündiges Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht 4′-Oxy-flavon, durch Erwärmen mit schwächerer Jodwasserstoffsäure bildet sich 4′-Äthoxy-flavon (O = 1).

13. ***a.γ-Dioxo-a-phenyl-γ-[3.5-dioxy-phenyl]-propan, 3.5-Dioxy-dibenzoylmethan, 3.5-Dioxy-ω-benzoyl-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.5-Dimethoxy-dibenzoylmethan, 3.5-Dimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{17}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Einw. von 3.5-Dimethoxy-benzoesäuremethylester auf Acetophenon in absol. äther. Lösung bei Gegenwart von Natrium (BÜLOW, RIESS, *B.* **35**, 3902). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75°. Schwer löslich in Benzol und Ligroin. Wird in alkoh. Lösung durch $FeCl_3$ tiefrot gefärbt. — Mit Resorcin + HCl entsteht 7-Oxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (B., R., *B.* **36**, 2296), mit Pyrogallol + HCl 7.8-Dioxy-2-phenyl-4-[3.5-dimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (B., R., *B.* **36**, 3607). — $CuC_{34}H_{30}O_8 + C_6H_6$. Moosgrüne Nadeln (aus Benzol). F: 190° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Ligroin und Wasser (B., R., *B.* **35**, 3903).

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

14. ***4.4'-Dioxy-3¹.3'¹-dioxo-3.3'-dimethyl-diphenylmethan, 4.4'-Dioxy-diphenylmethan-dialdehyd-(3.3'), 5.5'-Methylen-di-salicylaldehyd*** $C_{15}H_{12}O_4$ = $(HO)(OHC)C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CHO)(OH)$. *B.* Wurde aus den Rückständen von der Darstellung des 6-Oxy-3-brommethyl-benzaldehyd (S. 101) (aus Salicylaldehyd und „Brommethylalkohol" + $ZnCl_2$ in Eisessig) nach längerem Stehen derselben isoliert (AUWERS, *A.* **356**, 137; vgl. A., HUBER, *B.* **35**, 126). — Gelblichweiße Kryställchen (aus Eisessig). F: 140° (A.).

5.5'-Dibrom-4.4'-dioxy-diphenylmethan-dialdehyd-(3.3'), 5.5'-Methylen-bis-[3-brom-salicylaldehyd] $C_{15}H_{10}O_4Br_2$ = $(HO)(OHC)C_6H_2Br \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br(CHO)(OH)$. *B.* Aus 5-Brom-6-oxy-3-[diäthylamino-methyl]-benzaldehyd $HO \cdot C_6H_2Br(CHO) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ mit kaltem Eisessig (AUWERS, SCHROETER, *A.* **344**, 261). — Krystalle (aus Benzol). F: 187°.

15. ***2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[diacetylmethid]-(4)*** bezw. ***4-[Diacetylmethyl]-naphthochinon-(1.2)*** $C_{15}H_{12}O_4$ = $C_6H_4\langle{C[:C(CO \cdot CH_3)_2] \cdot CH \atop CO \text{———} \overset{\|}{C} \cdot OH}$ bezw. $C_6H_4\langle{C[CH(CO \cdot CH_3)_2]:CH \atop CO \text{———} \overset{|}{C}O}$.

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[diacetylmethid]-(4) bezw. **3-Chlor-4-[diacetylmethyl]-naphthochinon-(1.2), 3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-acetylaceton-(4)** $C_{15}H_{11}O_4Cl$ = $C_6H_4\langle{C[:C(CO \cdot CH_3)_2] \cdot CCl \atop CO \text{———} \overset{\|}{C} \cdot OH}$ bezw. $C_6H_4\langle{C[CH(CO \cdot CH_3)_2]:CCl \atop CO \text{———} \overset{|}{C}O}$. Zur Konstitution vgl. SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3687. — *B.* Aus 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) oder 3-Chlor-4-brom-naphthochinon-(1.2) und Natriumacetylaceton in Alkohol (HIRSCH, *B.* **33**, 2415). Beim Durchsaugen von Luft durch eine mit Natriumäthylat versetzte Lösung von 3-Chlor-naphthochinon-(1.2) und Acetylaceton in Alkohol (H.). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 217—218° (H.). Natriumalkoholat färbt die alkoh. Lösung grün; Lösung in Natronlauge und Soda grün, in konz. Schwefelsäure carminrot (H.).

3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[diacetylmethid]-(4) bezw. **3-Brom-4-[diacetylmethyl]-naphthochinon-(1.2), 3-Brom-naphthochinon-(1.2)-acetylaceton-(4)** $C_{15}H_{11}O_4Br$ = $C_6H_4\langle{C[:C(CO \cdot CH_3)_2] \cdot CBr \atop CO \text{———} \overset{\|}{C} \cdot OH}$ bezw. $C_6H_4\langle{C[CH(CO \cdot CH_3)_2]:CBr \atop CO \text{———} \overset{|}{C}O}$. Zur Konstitution vgl. SACHS, CRAVERI, *B.* **38**, 3687. — *B.* Aus 3.4-Dibrom-naphthochinon-(1.2) und Natriumacetylaceton in Alkohol oder beim Durchleiten von Luft durch eine mit Natriumäthylat und Acetylaceton versetzte alkoh. Lösung von 3-Brom-naphthochinon-(1.2) (H., *B.* **33**, 2417). — Tiefrote Nadeln (aus Alkohol). F: 211° (H.). Natriumäthylat färbt die alkoh. Lösung olivgrün; Lösung in Natronlauge und Soda braunrot, in konz. Schwefelsäure carminrot (H.).

16. ***x.x.x-Trioxy-9 oder 10-oxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), x.x.x-Trioxy-2 oder 3-methyl-anthron-(9)*** (x.x.x = 1.8.x oder 4.5.x)[1], ***Emodinanthranol***[2] (Protophyscihydron)[2] $C_{15}H_{12}O_4$ = $CH_3 \cdot C_{14}H_6(:O)(OH)_3$ bezw. $CH_3 \cdot C_{14}H_5(OH)_4$. *V.* In den Früchten von Rhamnus cathartica L. (KRASSOWSKI, Ж. **40**, 1558; *C.* **1909** I, 772). — *B.* Aus Emodin (S. 520) mit Jodwasserstoffsäure (HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 386) oder mit Zinn und Salzsäure in Eisessig (K., Ж. **40**, 1561; *C.* **1909** I, 774). Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure auf Emodinmonomethyläther (Physcion, S. 522) (H., *J. pr.* [2] **57**, 437), sowie auf Emodinanthranol-monomethyläther (Physcihydron, S. 437) (H., *A.* **284**, 188; **286**, 376). — Gelbliche Blättchen (aus Essigester). F: 236° (H., *J. pr.* [2] **77**, 386), 280° (K.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig in der Kälte, leicht in der Wärme, schwer in Benzol, unlöslich in Petroläther (H., *A.* **284**, 188); schwer löslich in Äther und Essigester, unlöslich in Wasser (K.). Leicht löslich in Alkalien mit gelber, rasch in Kirschrot umschlagender Farbe und grüner Fluorescenz, in H_2SO_4 mit gelber Farbe, die in grün umschlägt (K.). Die alkoh. Lösung des Emodinanthranols gibt mit $FeCl_3$ eine braunrote Färbung (H., *J. pr.* [2] **77**, 386). — Bei der Oxydation mit Luftsauerstoff in alkal. Lösung entsteht Emodin (K.). Emodinanthranol gibt mit Essigsäureanhydrid ein Tetraacetat (Bd. VI, S. 1177) (K.).

---

[1]) Die Verbindung ist 4.5.7-Trioxy-2-methyl-anthron-(9) oder 1.6.8-Trioxy-3-methyl-anthron-(9); vgl. hierzu die Anm. auf S. 520.

[2]) Die Identität des Protophyscihydrons mit dem (Emodinol genannten) Reduktionsprodukt des Emodins wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von HESSE (*A.* **388**, 99) nachgewiesen; zu dem gleichen Schluß führt die Arbeit von OESTERLE, JOHANN (*Ar.* **248**, 490).

Emodinanthranol-monomethyläther (Physcihydron) $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_{14}H_6(:O)(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$[1]. *V.* In der Wurzelrinde von Ventilago madraspatana, neben dem isomeren Methyläther vom Zersetzungspunkt 260° (siehe unter No. 17) (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **65**, 937). — *B.* Bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub in die kochende Lösung von Emodinmonomethyläther (Physcion, S. 522) in Eisessig (HESSE. *A.* **284**, 187; **286**, 376). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig oder Benzol). F: 173° (P., HU.), 180° bis 182° (HE.). Sublimiert bei höherer Temperatur unter starker Zersetzung (P., HU.). Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol (HE.); schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton, Eisessig, Benzol (P., HU.). — Wird von CrO_3 + Eisessig zu Emodinmonomethyläther oxydiert (P., HU.). Auch durch Oxydation der Lösung in wäßr. Alkalien an der Luft entsteht Emodinmonomethyläther (P., HU.). Kochen mit Jodwasserstoffsäure erzeugt Emodinanthranol (Protophyscihydron) (HE.). Beim Erhitzen von Emodinanthranol-monomethyläther mit Acetanhydrid entsteht ein Acetat (hellgelbe Prismen, F: 227—229°), dessen alkoh. Lösung intensiv blau fluoresciert (P., HU.).

17. Derivat eines ***x.x.x-Trioxy-3 oder 2-methyl-anthrons-(9) mit anderer Stellung von CH_3 zu CO als beim Emodinanthranol*** (s. No. 16) $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_{14}H_6(:O)(OH)_3$.

Monomethyläther $C_{16}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_{14}H_6(:O)(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. *V.* In der Wurzelrinde von Ventilago madraspatana, neben dem isomeren Emodinanthranol-monomethyläther (s. o.) (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **65**, 935). — Nadeln (aus Toluol). Zersetzt sich ohne zu schmelzen, bei 260°. Fast unlöslich in Alkohol und Benzol, leichter in Aceton und Eisessig. Löst sich in Alkalien erst in der Wärme. — Beim Kochen mit Eisessig und CrO_3 entsteht Emodinmonomethyläther (S. 522). Mit Acetanhydrid entsteht ein Triacetat, das sich bei 200° bis 210° zersetzt, ohne zu schmelzen.

18. ***x.x.x-Trioxy-9-oxo-x-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (?), x.x.x-Trioxy-x-methyl-anthron-(9) (?), Chrysaranthranol*** $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_{14}H_6(:O)(OH)_3$ (?). *B.* Aus Chrysaron (S. 527) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 341). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 225° (Zers.).

19. ***x.x.x-Trioxy-9-oxo-x-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10), x.x.x-Trioxy-x-methyl-anthron-(9), Rhabarberhydranthron***[2] $C_{15}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot C_{14}H_6(:O)(OH)_3$ oder $HO \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_7(:O)(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Rhabarberon (Isoemodin, S. 526) mit Jodwasserstoffsäure (HESSE, *A.* **309**, 43). — Mikroskopische, gelbe Blättchen. F: 215° bis 220°. Sehr wenig löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_4$.

1. ***α.δ-Dioxo-α.δ-bis-[4-oxy-phenyl]-butan, α.β-Bis-[4-oxy-benzoyl]-äthan*** $C_{16}H_{14}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

α.β-Bis-[4-methoxy-benzoyl]-äthan, α.β-Dianisoyl-äthan $C_{18}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dianisoylfuroxan (Syst. No. 4642) mit Zinkstaub und Essigsäure (HOLLEMAN, *R.* **10**, 216). — Blättchen (aus Eisessig). F: 154°. — Beim Kochen mit Ammoniumacetat entsteht 2.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrrol.

α.β-Bis-[4-äthoxy-benzoyl]-äthan $C_{20}H_{22}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem α.β-Dianisoyl-äthan (H., *R.* **10**, 220). — F: 132°.

2. ***β.δ-Dioxo-α-phenyl-δ-[2.4-dioxy-phenyl]-butan, [2.4-Dioxy-benzoyl]-phenacetyl-methan, 2.4-Dioxy-ω-phenacetyl-acetophenon*** $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$.

[2.4-Diäthoxy-benzoyl]-phenacetyl-methan, 2.4.-Diäthoxy-ω-phenacetyl-acetophenon $C_{20}H_{22}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Eintragen von 1,4 g Natrium in eine lauwarme Lösung von 6 g Resacetophenondiäthyläther in 14,2 g Phenylessigester (HANNACH, v. KOSTANECKI, *B.* **35**, 866). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 75°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] zeigt EDER (*Ar.* **253**, 24), daß Emodinmonomethyläther (Physcion) wahrscheinlich 4.5-Dioxy-7-methoxy-2-methyl-anthrachinon darstellt. Emodinanthranol-monomethyläther ist also als 4.5-Dioxy-7-methoxy-2-methyl-anthron-(9) oder als 1.8-Dioxy-6-methoxy-3-methyl-anthron-(9) aufzufassen.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wiesen TUTIN, CLEWER (*Soc.* **99**, 948, 955) nach, daß Rhabarberon mit Aloeemodin (S. 524) identisch ist.

3. *α.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[4.6.-dioxy-2-methyl-phenyl]-propan, 4.6-Dioxy-2-methyl-dibenzoylmethan, 4.6-Dioxy-2-methyl-ω-benzoyl-acetophenon* $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$.

4.6-Dimethoxy-2-methyl-dibenzoylmethan, 4.6-Dimethoxy-2-methyl-ω-benzoyl-acetophenon $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch vorsichtiges Erhitzen von 4.6-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon und Benzoesäuremethylester in Gegenwart von Natrium auf 100° (TAMBOR, *B.* **41**, 795). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 76—77°. Die Lösung in Alkohol wird durch $FeCl_3$ intensiv blutrot. — Liefert beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure 7-Methoxy-5-methyl-flavon und 7-Oxy-5-methyl-flavon (O = 1).

4. *α.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[2.6-dioxy-4-methyl-phenyl]-propan, 2.6-Dioxy-4-methyl-dibenzoylmethan, 2.6-Dioxy-4-methyl-ω-benzoyl-acetophenon* $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)(OH)_2$.

2.6-Dimethoxy-4-methyl-dibenzoylmethan, 2.6-Dimethoxy-4-methyl-ω-benzoyl-acetophenon $C_{18}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(CH_3)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2.6-Dimethoxy-4-methyl-acetophenon mit 3 Mol.-Gew. Benzoesäureäthylester und 2 At.-Gew. Natrium auf 115—120° (LUDWINOWSKY, TAMBOR, *B.* **39**, 4040). — Tafelförmige Prismen (aus Alkohol). F: 98—99°. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ blutrot. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,00) das 5-Oxy-7-methyl-flavon (O = 1).

4. [2.3.4-Trioxy-phenyl]-[4-isopropyl-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-[2.3.4-trioxy-phenyl]-α-[4-isopropyl-phenyl]-α-propylen, 2.3.4-Trioxy-ω-cuminal-acetophenon, 2'.3'.4'-Trioxy-4-isopropyl-chalkon[1]), Cuminal-gallacetophenon $C_{18}H_{18}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2-Oxy-3.4-dimethoxy-ω-cuminal-acetophenon, 2'-Oxy-3'.4'-dimethoxy-4-isopropyl-chalkon[1]) $C_{20}H_{22}O_4 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-3.4-dimethoxy-acetophenon und Cuminol in Alkohol durch NaOH (v. KOSTANECKI, *B.* **40**, 3673). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 114°. Die Lösung in H_2SO_4 ist orange. — Liefert beim Erhitzen mit Alkohol + verd. Salzsäure 7.8-Dimethoxy-4-oxo-4'-isopropyl-flavan (O = 1).

5. 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentantriol-(1.2.3)-on-(5) $C_{19}H_{20}O_4 =$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot C(OH)(C_6H_5) \\ CH_3 \cdot HC \text{———————} CO \end{array} \!\!> C(OH) \cdot CH_3.$$

B. Aus α.β-Dimethyl-anhydroaceton-benzil (S. 204) durch Oxydation mit CrO_3 in Eisessig, neben anderen Produkten (JAPP, MICHIE, *Soc.* **83**, 294). — Pyramidenförmige Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). Schmilzt bei ca. 89° zu einer trüben Flüssigkeit, welche bei ca. 120° unter Gasentwicklung klar wird. — Mit Hydroxylamin entsteht eine Verbindung $C_{19}H_{24}O_5N_2$. Einw. von Jodwasserstoffsäure liefert neben 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopenten-(2)-on-(5) (Bd. VII, S. 509) und einer Verbindung $C_{19}H_{16}O_2$ vom Schmelzpunkt 178° (s. u.), die auch mit Acetanhydrid erhalten wird, hauptsächlich 1.2-Dimethyl-3.4-diphenyl-cyclobuten-(3)-carbonsäure-(1) (?) (Syst. No. 954). Alkoh. Kalilauge in der Kälte liefert eine Verbindung $C_{19}H_{18}O_3$, Erwärmen mit wäßr. verd. Kalilauge dagegen eine Verbindung $C_{19}H_{16}O_2$ (F: 144,5°), Benzoesäure und Äthylphenylketon.

Verbindung $C_{19}H_{18}O_3$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentantriol-(1.2.3)-on-(5) und kalter alkoh. Kalilauge (J., M., *Soc.* **83**, 303). — Sechsseitige Prismen oder Tafeln. F: 89—90°. — Wird durch längere Einw. von alkoh. Kalilauge in Benzoesäure und Äthylphenylketon gespalten. Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure liefert eine Verbindung $C_{19}H_{16}O_2$ vom Schmelzpunkt 144,5° (s. u.).

Verbindung $C_{19}H_{16}O_2$ vom Schmelzpunkt 144,5°. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentantriol-(1.2.3)-on-(5) beim Kochen mit verd. wäßr. Kalilauge (J., M., *Soc.* **83**, 303). Aus der Verbindung $C_{19}H_{18}O_3$ (s. o.) durch rauchende Jodwasserstoffsäure (J., M.). — Tafeln (aus Äther oder Alkohol). F: 144,5°. Beständig gegen KOH.

Verbindung $C_{19}H_{16}O_2$ vom Schmelzpunkt 178°. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentantriol-(1.2.3)-on-(5) bei Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure oder besser von Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (J., M., *Soc.* **83**, 301). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. — Bei Einw. von alkoh. Kalilauge entsteht eine Säure und eine dunkle amorphe Masse.

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

Verbindung $C_{19}H_{24}O_5N_2$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentantriol-(1.2.3)-on-(5) und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Soda (J., M., *Soc.* **83**, 300). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 185° (Zers.).

Semicarbazon des 1.4-Dimethyl-2.3-diphenyl-cyclopentantriol-(1.2.3)-ons-(5) $C_{20}H_{23}O_4N_3 = C_{19}H_{20}O_3(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt zwischen 165° und 180° unter Zersetzung (J., M., *Soc.* **83**, 300).

6. β.η-Dioxo-δ.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-octan $C_{20}H_{22}O_4 = HO\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot OH$.

β.η-Dioxo-δ.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-octan $C_{22}H_{26}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CH(CH_2\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von Anisalaceton mit Natriumamalgam, neben 4-Methoxy-benzyl-aceton (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 236). — Nadeln (aus Alkohol). F: 151—152°. 1 g löst sich in 16 ccm heißem Alkohol.

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_4$.

Von den isomeren Dioxy-anthrachinonen besitzt nur das 1.2-Dioxy-anthrachinon (Alizarin) die Fähigkeit, gegenüber den gewöhnlichen oxydischen Beizen als praktisch brauchbarer Beizenfarbstoff zu wirken; unter den höher hydroxylierten Oxyanthrachinonen kommt diese Fähigkeit nur derjenigen zu, welche zwei Hydroxyle in der 1.2-Stellung (Alizarin-Stellung) enthalten (LIEBERMANN, *A* **183**, 146; v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 2145; *A.* **240**, 246). Vgl. zu dieser „Regel von LIEBERMANN und v. KOSTANECKI" ferner: L., *B.* **26**, 1574; **34**, 1562; **35**, 1490; BUNTROCK, *B.* **34**, 2344; v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** I, 207; **1905** I, 1515; MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1353; WERNER, *B.* **41**. 1062.

1. ***1.2-Dioxy-anthrachinon, Alizarin*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

Geschichtliches.

Aus der Krappwurzel, die schon im Altertum in der Färberei Anwendung fand, wurde das Alizarin von COLIN und ROBIQUET im Jahre 1826 isoliert. Seine Zusammensetzung und Konstitution wurden von GRAEBE und LIEBERMANN im Jahre 1868 ermittelt. Im Jahre 1869 gelang denselben Forschern die künstliche Darstellung des Alizarins durch Verschmelzen von β-Dibromanthrachinon mit Kali. Auf die technische Darstellung aus Anthrachinonsulfonsäure durch Verschmelzen mit Kali wurden im Jahre 1869 zwei englische Patente erteilt, das eine an CARO, GRAEBE und LIEBERMANN, das andere an PERKIN.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Alizarin findet sich in der Krappwurzel, der Wurzel von Rubia tinctorum L., hauptsächlich in Form des Glykosids Ruberythrinsäure (Syst. No. 4776) (COLIN, ROBIQUET, *A. ch.* [2] **34**, 225). Die Literatur über Vorkommen im Krapp ist zusammengestellt bei WEHMER, Die Pflanzenstoffe [Jena 1911], S. 737 ff. Alizarin findet sich auch in der Wurzel von Oldenlandia umbellata (Chaywurzel) frei und als Ruberythrinsäure (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **63**, 1152, 1167; *Soc.* **67**, 817). — *B.* Aus Anthrachinon durch Erhitzen mit konz. wäßr. Alkali unter Zusatz von Natriumchromat, Alkalichlorat oder Alkalinitrat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 186526; *C.* **1907** II, 1133). Beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. Anthrachinon in 10 Tln. konz. Schwefelsäure mit 6—7 Tln. Ammoniumpersulfat (WACKER, *J. pr.* [2] **54**. 90). Alizarin entsteht bei der Alkalischmelze der durch Sulfurieren von Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure (45 % SO_3) bei ca. 160° erhaltenen Anthrachinonsulfonsäure [Gemisch von viel Sulfonsäure-(2) mit wenig Sulfonsäure-(1) (vgl. dazu DÜNSCHMANN, *B.* **37**, 331; LIEBERMANN, PLEUS, *B.* **37**, 646)] (CARO, GRAEBE, LIEBERMANN, Engl. Pat. 1936 [1869]; *B.* **3**, 359; PERKIN, Engl. Pat. 1948 [1869]; vgl. GR., L., *A.* **160**, 133; PE., *B.* **9**, 281). Hierbei wird zunächst 2-Oxy-anthrachinon gebildet, das sich bei Luftzutritt zu Alizarin oxydiert; um die Oxydation zu Alizarin zu beschleunigen, setzt man dem Gemisch von Anthrachinonsulfonsäure und NaOH noch $KClO_3$ hinzu (KOCH; vgl. *Frdl.* **1**, 299—303). Alizarin bildet sich beim Schmelzen von 1.3-Dichlor-anthrachinon (HAMMERSCHLAG, *B.* **19**, 1109), 2.3-Dichlor-anthrachinon (KIRCHER, *A.* **238**, 348), 2-Brom-anthrachinon (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 290), α-Dibromanthrachinon (PERKIN, *Soc.* **37**, 556) oder β-Dibromanthrachinon (GR., L., *A. Spl.* **7**, 289; P., *Soc.* **37**, 556; CARO, GR., L., *B.* **3**, 359) mit Ätzkali oder Ätznatron. Durch Schmelzen von 1-Nitro-anthrachinon mit Kali (BÖTTGER, PETERSEN, *A.*

166, 149; vgl. MEISTER, LUCIUS & BRÜNING, *J.* **1873**, 1122). Durch Kalischmelze von 1- und 2-Oxy-anthrachinon (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 972). Durch Schmelzen von 1-Chlor-2-oxy-anthrachinon mit Natriumäthylat (DECKER, LAUBE, *B.* **39**, 114). Durch Erhitzen von 1-Chlor-2-methoxy-anthrachinon mit Natronlauge unter Druck (D., L.). Durch Kalischmelze von 1.3-Dibrom-2-oxy-anthrachinon bei 200° (BAEYER, *A.* **202**, 139). Durch 2½-stdg. Erhitzen von Hystazarin mit konz. Schwefelsäure auf 200—205° (LIEBERMANN, HOHENEMSER, *B.* **35**, 1780). Wahrscheinlich durch Behandeln von Anthragallol mit Natriumamalgam (SEUBERLICH, *B.* **10**, 42). Aus 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon (Rufigallussäure) durch Behandlung mit Natriumamalgam (WIDMAN, *B.* **9**, 856; *Bl.* [2] **24**, 359). Neben Indanthren bei der Kalischmelze des 2-Amino-anthrachinons bei 150—200° (SCHOLL, BERBLINGER, *B.* **36**, 3427; vgl. LIEBERMANN, *A.* **210**, 63; L., BOLLERT, *B.* **15**, 229). Neben Glykose beim Kochen des Glykosids Ruberythrinsäure mit Säuren oder Alkalien (ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **55**, 391; *A.* **80**, 326; *B.* **3**, 295; GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 296; LIEB., BERGAMI, *B.* **20**, 2241; vgl. auch SCHUNCK, *A.* **81**, 344) oder auch bei der Spaltung der Ruberythrinsäure durch das im Krapp enthaltene Enzym Erythrozym (SCHUNCK, *J. pr.* [1] **59**, 460). Das Diacetat des Alizarins entsteht aus 1.2-Diacetoxy-anthracen mit CrO_3 in Eisessig; man verseift es durch Natronlauge (LAGODZINSKI, *B.* **36**, 4020; *A.* **342**, 88). Alizarin-2-methyläther bildet sich aus der Oxy-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1440), welche durch Kondensation von Hemipinsäureanhydrid mit Benzol bei Gegenwart von $AlCl_3$ entsteht, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100°; man verseift den Methyläther durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,27) (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 1428). Alizarin entsteht ferner beim Erhitzen eines Gemenges von Brenzcatechin und Phthalsäureanhydrid mit konz. Schwefelsäure auf 140° (BAEYER, CARO, *B.* **7**, 972) oder besser 180—200° (LIEB., HOHENEMSER, *B.* **35**, 1779), neben viel Hystazarin (LIEB., SCHÖLLER, *B.* **21**, 2502, 2503).

Darst. In einem Autoklaven oder verschraubbaren Eisenrohre erhitzt man eine Mischung von 10 Tln. anthrachinon-β-sulfonsaurem Natrium („Silbersalz"), 30 g festem NaOH und 1,8 Tln. fein gepulvertem Kaliumchlorat mit 40 Tln. Wasser 20 Stdn. auf 170°, kocht nach dem Erkalten die Schmelze mehrfach mit heißem Wasser aus und säuert die zum Sieden erhitzte Lösung mit konz. Salzsäure an (GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 343). Man erhitzt 100 g 100%iges „Silbersalz" mit 260 g NaOH, 28 g Natriumchlorat und so viel Wasser, daß das Gesamtvolum 670 ccm beträgt, im Rührautoklaven 48 Stdn. auf 185° und läßt erkalten. 2 ccm der Schmelze sollen, durch Fällen mit Salzsäure und Ausäthern vom Alizarin befreit und auf 15 ccm verdünnt, nur eine ganz schwache Fluorescenz geben, andernfalls erhitzt man noch 24 Stdn. auf 190°. Dann verdünnt man mit 2 Liter Wasser, fällt kochend mit 50%iger Schwefelsäure, filtriert bei 50° und wäscht salzfrei (FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 2. Aufl. [Berlin 1922], S. 176). Im großen erhitzt man 500 kg Anthrachinon mit 400 kg rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) und 200 kg rauchender Schwefelsäure (60% SO_3) 8 Stdn. auf 145°, löst die Reaktionsmasse in 5 cbm Wasser, wobei 80—120 kg Anthrachinon unangegriffen zurückbleiben und versetzt die abfiltrierte Lösung mit 85 kg Soda. Ein Teil des anthrachinon-β-sulfonsauren Natriums scheidet sich sofort ab; zur Gewinnung des Restes wird die Mutterlauge auf 22—23° Bé eingedampft; Ausbeute 450—500 kg. Zur Überführung in Alizarin trägt man 625 kg 66,4%iges Silbersalz in ein 125° heißes Gemisch von 1,687 cbm Natronlauge von 45° Bé und 125 kg Salpeter ein und erhitzt in einem gußeisernen Druckkessel 36—48 Stdn. auf 180°; sobald das Filtrat einer mit Kalkmilch gekochten Probe beim Ansäuern keine gelben Flocken von Oxyanthrachinon mehr abscheidet, ist der Prozeß beendet, worauf man die Schmelze auf 6° Bé verdünnt und heiß mit Schwefelsäure von 60° Bé versetzt (POHL in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin und Wien 1914], S. 200). Ältere Angaben über Darstellung im großen: KOPP, *J.* **1878**, 1189; *Frdl.* **1**, 299—302, 308—309.

Physikalische Eigenschaften.

Alizarin bildet ein ockergelbes Pulver (durch Säuren gefällt) oder orangerote Nadeln (aus Alkohol oder durch Sublimation). Rhombisch (HAUSHOFER, *J.* **1882**, 366). Unter nicht näher bekannten Bedingungen, nach SCHÜTZENBERGER (Traité des matières colorantes, Bd. II [Paris 1867], S. 108) durch langsames Verdunsten einer äther. Lösung, entsteht ein Hydrat $C_{14}H_8O_4 + 3H_2O$ in dem musivgoldähnlichen Schuppen, die bei 100° wasserfrei werden (SCHUNCK, *A.* **66**, 191; *J. pr.* [1] **48**, 307; *A.* **87**, 48; WOLFF, STRECKER, *A.* **75**, 5; vgl. dagegen GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 302). Alizarin schmilzt bei 289—290° (korr.) (CLAUS, *B.* **8**, 531; KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 257). Kp: 430° (RECKLINGHAUSEN, *B.* **26**, 1515). Sublimiert in orangefarbenen Nadeln (COLIN, ROBIQUET, *A. ch.* [2] **34**, 237); Geschwindigkeit der Sublimation im Vakuum: KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 2240; KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 238, 257; HANSEN, *B.* **42**, 214. Dampfdichte: TROOST, *C. r.* **89**, 439. 100 Tle. Wasser lösen bei 100° 0,034 Tle., bei 150° 0,035, bei 200° 0,82, bei 225° 1,70, bei 250° 3,16 Tle. Alizarin (SCHÜTZENBERGER, PLESSY, *C. r.* **43**, 167; *J.* **1856**, 633). Durch Vermischen mit naphthalin-

sulfonsaurem Natrium oder mit m-benzoldisulfonsaurem Natrium wird Alizarin in Wasser leicht löslich (A. FRIEDLÄNDER, D. R. P. 181288; *C.* **1907** I, 1650). Alaunlösung nimmt in der Wärme etwas Alizarin auf, das in der Kälte wieder ausfällt (SCHÜTZENBERGER, Les matières colorantes, Bd. II [Paris 1867], S. 111; SCHUNCK, RÖMER, *B.* **10**, 175). Alizarin ist mäßig löslich in Alkohol, leicht in der Wärme in Methylalkohol, Äther, Benzol, Eisessig, CS_2 (SCH., Traité des mat. col. Bd. II, S. 111). Verhalten der alkoh. Lösung bei der kritischen Temperatur: PICTET, *C. r.* **120**, 66; vgl. CENTNERSZWER, *Ph. Ch.* **46**, 433. Absorptionsspektrum von festem und dampfförmigem Alizarin: VOGEL, *B.* **11**, 1368. Absorptionsspektra der Lösungen in verschiedenen organischen Mitteln: KUNDT, *B.* **6**, 511; v. LEPEL, *B.* **11**, 1150. Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: KUNDT, *B.* **6**, 512; LIEB., *B.* **21**, 2527; KRÜSS, *Ph. Ch.* **2**, 323; **18**, 561. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1452,7 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 567). Luminiscenzerscheinungen im Kathodenrohr: POCHETTINO, *R. A. L.* [5] **18** II, 362. — Löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe (COLIN, ROBIQUET, *A. ch.* [2] **34**, 238); die Lösung erscheint um so blauer, je alkalischer sie ist (GRAEBE, LIEB., *A. Spl.* **7**, 302). Die alkal. Lösung erscheint im durchfallenden Licht tief purpurrot, im reflektierten Licht rein blau (WOLFF, STRECKER, *A.* **75**, 5). Absorptionsspektrum der alkal. Lösung: PERKIN, *Soc.* **23**, 142; *A.* **158**, 319; BÖTTGER, PETERSEN, *A.* **160**, 159; KUNDT, *B.* **6**, 511; cfr. Nachweis und Bestimmung. In Ammoniak und Carbonaten löst sich Alizarin mit Orseillefarbe (W., ST.). Alizarin bildet mit Metallen Salze der Formel $C_{14}H_6O_2(OMe)_2$ (GRAEBE, LIEB., *A. Spl.* **7**, 298). Nach der Wärmetönung beim Lösen in Natronlauge verhält sich Alizarin wie ein einwertiges Phenol (BERTHELOT, *A. ch.* [6] **7**, 208). Geschwindigkeit der Absorption von gasförmigem Ammoniak: HANTZSCH, WIEGNER, *Ph. Ch.* **61**, 482. Durch Erdalkalisalze und Schwermetallsalze werden aus den alkal. Lösungen tieffarbige Salze des Alizarins gefällt (SCHUNCK, *A.* **66**, 189). Die Salze des Alizarins mit Kalium, Natrium, Calcium und Aluminium werden schon durch Essigsäure in der Kälte zersetzt, während der aus Alizarin, Tonerde und Kalk auf der Faser entstehende Lack[1]) eine gegen Säuren sehr beständige Verbindung ist (GEORGIEVICS, Handbuch der Farbenchemie, 5. Aufl. [Leipzig und Wien 1922], S. 17). Beim Schütteln einer alkal. Lösung von Alizarin mit Eisenoxydhydrogel entsteht ein Ferrializarat, das auf 1 Fe_2O_3 3 Mol. Alizarin enthält (BILTZ, *B.* **38**, 4145). Zur Konstitution der Salze des Alizarins vgl. PERKIN, *Soc.* **75**, 453. Alizarin wird in der Acidimetrie als Indicator verwandt (vgl. z. B. WIELAND, *B.* **16**, 1989). Empfindlichkeit als Indicator: SALESSKY, *Z. El. Ch.* **10**, 206; SALM, *Z. El. Ch.* **12**, 101; *Ph. Ch.* **57**, 497; vgl. LUNDÉN, *C.* **1908** I, 788.

Chemisches Verhalten.

Alizarin liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Phthalsäure (WOLFF, STRECKER, *A.* **75**, 12; GRAEBE, LIEB., *A. Spl.* **7**, 302). Gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein oder Arsensäure auf 150—160° Purpurin (DE LALANDE, *B.* **7**, 1545; *C. r.* **79**, 669; *Bl.* [2] **22**, 425). Wird auch von Ammoniumpersulfat in schwach rauchender Schwefelsäure bei 20—50° zu Purpurin oxydiert; bei 80—150° entsteht der Schwefelsäureester eines violetten Farbstoffs (WACKER, *J. pr.* [2] **54**, 88, 90; vgl. *Frdl.* **4**, 278, 279). Erhitzt man Alizarin mit rauchender Schwefelsäure (10—20% SO_3) auf 120—150° und versetzt das Reaktionsprodukt unter Kühlung mit 1—1½ Mol. HNO_3, so entsteht Purpurinsulfonsäure-(3) (Höchster Farbw., D. R. P. 84774; *Frdl.* **4**, 279). Behandelt man Alizarin in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) mit $KClO_4$ unter 30°, gießt in mit $NaHSO_3$ versetztes Wasser und kocht auf, so erhält man 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 86969; *Frdl.* **4**, 278). Dasselbe entsteht auch durch elektrolytische Oxydation des Alizarins in rauchender Schwefelsäure und Erhitzen der entstandenen Sulfonsäure mit konz. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 74353; *Frdl.* **3**, 229). Durch mehrstündiges Erhitzen von Alizarin mit konz. Schwefelsäure auf 225° entsteht Purpurin (LIEB., HOHENEMSER, *B.* **35**, 1781; vgl. auch OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **137**. 263). Alizarin liefert bei der Behandlung mit hochprozentiger rauchender Schwefelsäure unterhalb 60° den Schwefelsäureester nebenstehender Formel (Syst. No. 2967), welcher beim Erhitzen mit Schwefelsäure in 1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon (Alizarinbordeaux, Chinalizarin) übergeführt wird (BAYER & Co., D. R. P. 60855, 62531; *Frdl.* **3**, 198, 199; vgl. auch GRAEBE, *B.* **23**, 3739; R. E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 238; GATTERMANN, *J. pr.* [2] **43**. 247); daneben entstehen 1.2.5-Trioxy-anthrachinon (Oxyanthrarufin) und Oxyanthrarufinsulfonsäure (GRAEBE, *A.* **349**, 205). Über die Sulfurierung des Alizarins mit rauchender Schwefelsäure s. S. 442. In Gegenwart von Borsäure gibt rauchende Schwefelsäure von 80% SO_3 mit Alizarin bei 35° 1.2.5-Trioxy-anthrachinon (Oxyanthrarufin) in Form eines durch NaOH verseifbaren Schwefelsäureesters (BAYER & Co., D. R. P. 156960; *C.* **1905** I, 482). Überführung von Alizarin in ein bromiertes

[1]) Neuere Untersuchungen zur Zusammensetzung der Alizarinlacke: MÖHLAU, MÄTZEL, *B.* **46**, 443; WEINLAND, BINDER, *B.* **47**, 977.

Polyoxyanthrachinon durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Brom und Kochen des entstandenen Schwefelsäureesters mit Natronlauge oder mit verd. Säuren: BAYER & Co., D. R. P. 99314; *C.* **1899** I, 399. Alizarin gibt in heißer alkal. Lösung mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ 1.2.10- oder 3.4.10-Trioxy-anthron-(9) (Leukoalizarin) (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 141; *C.* **1908** I, 2179). Liefert bei kurzer Einw. von HI in Benzol eine Jodwasserstoffverbindung des Alizarins, bei längerer Einw. eine solche des 3.4-Dioxy-anthrons-(9) (Desoxyalizarins) (LIEB., GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3343; LIEB., MAMLOCK, *B.* **38**, 1785; vgl. LAGODZINSKI, *B.* **38**, 2305). Beim Glühen mit Zinkstaub resultiert Anthracen (GRAEBE, LIEB., *B.* **1**, 49; *A. Spl.* **7**, 297). Beim Kochen von Alizarin mit Zinkstaub und Ammoniak erfolgt glatter Übergang in 3.4-Dioxy-anthron-(9) (Desoxyalizarin) (ROEMER, *B.* **14**, 1260; GRAEBE, THODE, *A.* **349**, 207). Über Produkte, die bei der Reduktion des Alizarins mit Zinkstaub und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur entstehen, und das Verhalten dieser Produkte bei der Oxydation in Ammoniak durch Luftsauerstoff vgl. PRUD'HOMME, *Bl.* [3] **35**, 71. Alizarin liefert beim Erhitzen mit alkal. Zinnchlorürlösung eine kleine Menge 2-Oxy-anthrachinon (LIEB., O. FISCHER, *B.* **8**, 975). Beim Behandeln von Alizarin in heißer salzsaurer Suspension mit $KClO_3$ entsteht 3-Chlor-alizarin (WEDEKIND & Co., D. R. P. 189937; *C.* **1907** II, 2009); ein x-Chlor-alizarin bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Alizarin und etwas Jod in CS_2 (DIEHL, *B.* **11**, 187). Beim Erhitzen von Alizarin mit $SbCl_5$ im Einschlußrohr auf 90—100° entstehen x.x-Dichlor-alizarin und x.x.x.x-Tetrachlor-alizarin (DIEHL, *B.* **11**, 188). Aus Brom und Alizarin in CS_2 bei 180° bis 190° wird 3-Brom-alizarin erhalten (W. H. PERKIN, *Soc.* **27**, 401; *J.* **1874**, 485; A. G. PERKIN, Privatmitt.; Höchster Farbw., Privatmitt.; vgl. auch STENHOUSE, *A.* **130**, 343). Läßt man Alizarin, in seinem 300-fachen Gewicht Brom gelöst, 3 Tage bei 0° stehen, so scheiden sich rote Krystalle ab, die an der Luft alsbald unter Abgabe von Brom (2 Mol.-Gew. ?) und Bildung von Bromalizarin verwittern (LIEB., RIIBER, *B.* **33**, 1664). Durch Erhitzen von Alizarin mit 2 Tln. Brom und etwas Jod auf Wasserbadtemperatur im Druckrohr erhält man x.x-Dibrom-alizarin, mit überschüssigem Bromjod bei 180° x.x.x.x-Tetrabrom-alizarin (DIEHL, *B.* **11**, 190, 191). Einw. von Brom und rauchender Schwefelsäure auf Alizarin s. o. Läßt man nitrose Gase (ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **26**, 65; *A. ch.* [5] **12**, 525; vgl. auch *Moniteur scient.* [3] **9**, 564), Salpetersäuredämpfe oder NO_2 (CARO, Engl. Pat. 1229; *B.* **10**, 1760; *Moniteur scient.* [3] **9**, 423) auf trocknes, fein verteiltes Alizarin einwirken, so entsteht 3-Nitro-alizarin (Alizarinorange, vgl. *Schultz, Tab.* No. 779). Die gleiche Verbindung entsteht, wenn man eine Suspension von Alizarin in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,38—1,4) (CARO; SCHUNCK, ROEMER, *B.* **12**, 584, 1008) versetzt, oder nitrose Gase in eine Lösung von Alizarin in Nitrobenzol einleitet (CARO). Behandelt man eine Lösung von Alizarin in rauchender Schwefelsäure (mit 20% SO_3) bei —5° bis —10° mit einer Lösung der äquimolekularen Menge KNO_3 in Schwefelsäuremonohydrat (Höchster Farbw., D. R. P. 74431; *Frdl.* **3**, 264) oder nitriert man Alizarin in konz. Schwefelsäure unterhalb 0° in Gegenwart von Arsensäure mit 66%iger Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 74598; *Frdl.* **3**, 264), so bildet sich 4-Nitro-alizarin bezw. dessen leicht spaltbarer Arsensäureester. Bei Anwesenheit von Borsäure führt die Nitrierung von Alizarin in H_2SO_4 unterhalb 0° mit 66%iger Salpetersäure zu einem Borsäureester, der bei der Spaltung 3-Nitro-alizarin liefert (BAYER & Co., D. R. P. 74562; *Frdl.* **3**, 266). Rauchende Salpetersäure erzeugt Pseudonitropurpurin $C_{14}H_7O_7N$, das leicht in 3-Nitropurpurin übergeht (BRASCH, *B.* **24**, 1615; vgl. STRECKER, *Z.* **1868**, 264). Beim Erhitzen von Alizarin mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf 120—140° erhält man Alizarinsulfonsäure-(3) und etwas Alizarin-sulfonsäure-(4) (Alizarinpurpursulfonsäure) (v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 173, 177; vgl. GRAEBE, *B.* **12**, 571; GR., LIEB., *A.* **160**, 144; PRZIBRAM & Co., D. R. P. 3565; *Frdl.* **1**, 310); daneben beobachtete v. PERGER ein in Wasser schwer, in Alkalien mit kirschroter Farbe lösliches Produkt, das schon bei längerem Kochen mit Wasser oder mit Natronlauge Alizarin lieferte (vgl. hierzu auch R. E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 239). Alizarindisulfonsäure-(3.6) und Alizarin-disulfonsäure-(3.7) bilden sich, wenn man Alizarin mit 20 bis 40% SO_3 enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 130—170° erhitzt und die entstandenen Schwefelsäureester der Alizarindisulfonsäuren mit verd. Mineralsäuren bei 100° spaltet (BAYER & Co., D. R. P. 56952; *Frdl.* **3**, 269; vgl. R. E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 237). Behandelt man Alizarin bei 110° mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) in Gegenwart von Quecksilber und kocht das Sulfurierungsgemisch mit Wasser auf, so entstehen Alizarindisulfonsäure-(3.5) und Alizarin-disulfonsäure-(3.8) (WEDEKIND & Co., D. R. P. 210863; *C.* **1909** II, 243; vgl. D. R. P. 205965; *C.* **1909** I, 1058; ILJINSKY, *B.* **36**, 4199). Über Oxydation von Alizarin mit rauchender oder mit konz. Schwefelsäure s. S. **441**. Überführung von Alizarin in einen schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Farbstoff durch Erhitzen mit Alkalisulfiden oder Polysulfiden: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 95484; *C.* **1898** I, 815. Beim Schmelzen von Alizarin mit Kali werden Benzoesäure und Protocatechusäure gebildet (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* **12**, 1293). Beim Erhitzen von Alizarin mit konz. wäßr. Ammoniak erhält man je nach den Bedingungen 1-Oxy-2-amino-anthrachinon-imid-(9), 2-Oxy-1-amino-anthrachinon und wenig 1-Oxy-2-amino-anthrachinon (LIEB., TROSCHKE, *B.* **8**, 379; *A.*

183, 207; v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 126; SCHOLL, PARTHEY, *B.* **39**, 1201). Mit wäßr. konz. Ammoniak bei 200° entsteht ausschließlich 2-Oxy-1-amino-anthrachinon (LIEB., T.; vgl. v. PE., *J. pr.* [2] **18**, 128). Mit bei 20° gesättigtem Ammoniak bei 140° bildet sich überwiegend 1-Oxy-2-amino-anthrachinon-imid-(9) (SCH., PA.). Verhalten beim Erhitzen von Alizarin mit einem neutralen organischen Ammoniumsalz oder Ammoniumcarbonat in Gegenwart von Glycerin auf 200°: PRUD'HOMME, *Bl.* [3] **35**, 666. — Alizarin liefert bei der Alkylierung mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali (SCHUNCK, *Chem. N.* **27**, 171; *J.* **1873**, 446), mit Dimethylsulfat und Alkali (GRAEBE, ADERS, *A.* **318**, 369) sowie mit Diazomethan (HERZIG, KLIMOSCH, *M.* **30**, 535) den 2-Methyläther (DECKER, LAUBE, *B.* **39**, 112). Bei der Alkylierung mit Dimethylsulfat wurde daneben auch Alizarindimethyläther nachgewiesen (GRAEBE, *A.* **349**, 204, 210). Alizarin läßt sich, in Phenol gelöst, durch Kochen mit 1.2-Diamino-anthrachinon oder 2.3-Diamino-anthrachinon und Borsäure in Farbstoffe der Indanthrenreihe überführen (BAYER & Co., D. R. P. 178130; *C.* **1907 I**, 775).

Verwendung.

Alizarin liefert mit pflanzlichen und tierischen Fasern direkt keine brauchbaren Färbungen. Dagegen sind seine Beizenfärbungen von hervorragender Echtheit und dadurch für die Färberei sehr wichtig; die Färbung auf Aluminiumbeize ist rot, auf Eisenbeize violett, auf Chrombeize rotbraun. Die größte Menge des Alizarins wird in der Baumwollfärberei für Türkischrot verbraucht, ferner findet es Anwendung in der Echtwollfärberei und der Seidenfärberei (vgl. darüber GRANDMOUGIN in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin und Wien 1914], S. 205 ff.). Alizarin dient als Ausgangsmaterial für Alizarinorange (*Schultz, Tab.* No. 779), Alizarinrot S (*Schultz, Tab.* No. 780), Purpurin (*Schultz, Tab.* No. 783), Alizarinbordeaux, (*Schultz, Tab.* No. 787); vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 781, 798. Im Handel ist „Alizarin" ein Sammelname für das eigentliche Alizarin („Alizarin Blaustich"), Flavopurpurin („Alizarin Gelbstich") und Anthrapurpurin (Isopurpurin, „Alizarin Rotstich") und die Gemische dieser drei Verbindungen.

Nachweis und Bestimmung.

Alizarin läßt sich durch sein charakteristisches Absorptionsspektrum auch in geringen Mengen nachweisen; vgl. dazu SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 175; *Soc.* **31**, 665 sowie die S. 441 zitierten Arbeiten. Die alkoh. Lösung von Alizarin absorbiert einseitig im Grün und Blau; auf Zusatz von Ammoniak tritt ein Streifen bei 553 $\mu\mu$, auf Zusatz von Kalilauge treten drei Streifen bei 625, 579 und 539 $\mu\mu$ auf (J. FORMÁNEK, Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe [Berlin 1900], S. 175, Tafel 55). Neben Flavopurpurin und Anthrapurpurin läßt sich Alizarin durch fraktionierte Sublimation nachweisen: bei 110° sublimiert nur Alizarin, bei 160° Flavopurpurin, bei 170° Anthrapurpurin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **13**, 42). Auf diese Weise kann Alizarin auch quantitativ bestimmt werden. Man erhitzt das rohe, von Anthrachinon, Oxyanthrachinon, Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure befreite Alizarin auf 140°; der Gewichtsverlust ergibt den Gehalt an Alizarin (SCH., R., *B.* **13**, 42).

Salze des Alizarins[1].

$NH_4C_{14}H_7O_4$ (?). *B.* Fällt beim Vermischen alkoh. Lösungen von Alizarin und Ammoniumacetat aus (PERKIN, *Soc.* **75**, 435). Violette Nadeln. Zerfällt bei gelindem Erwärmen in Alizarin und NH_3. — $NaC_{14}H_7O_4$ (bei 160°). *B.* Aus Alizarin und Natriumacetat in Alkohol (P.). Violette Nadeln. Schwer löslich in Alkohol; in Wasser erst bei Siedetemperatur löslich. — $KC_{14}H_7O_4$ (bei 160°). Gleicht dem Natriumsalz (P.). — $Ca(C_{14}H_7O_4)_2$. *B.* Aus dem Monokaliumsalz und $CaCl_2$ (P.). Violettes Krystallpulver. — $CaC_{14}H_6O_4$ (bei 160° bezw. 100°). *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Alizarin mit einer wäßr. Lösung von Calciumacetat (P., *Soc.* **75**, 454). Aus Ammoniumalizarat und Calciumacetat (SAGET, *Moniteur scient.* [3] **13**, 1087; *J.* **1883**, 1822). Glänzende Nadeln (P.), blauschwarzes Pulver (SA.). In 1 Liter kaltem Wasser lösen sich ca. 0,2 g (SA.). Wird durch Essigsäure zersetzt (SA.). — $CaC_{14}H_6O_4 + H_2O$ (bei 100°) (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 299). *B.* Fällt beim Mischen einer ammoniakalischen Alizarinlösung mit $CaCl_2$ als purpurfarbiger Niederschlag aus (SCHUNCK, *A.* **66**, 192; *J. pr.* [1] **48**, 309). — $CaC_{14}H_6O_4 + CaO$. *B.* Aus $CaC_{14}H_6O_4$ durch Stehenlassen mit Kalkwasser und Kochen der rubinroten Lösung (LIECHTI, SUIDA, *J.* **1886**, 2208). Rotbrauner Niederschlag. — $Ba(C_{14}H_7O_4)_2$. *B.* Aus dem Monokalium- oder Mononatriumsalz und $BaCl_2$ in siedender wäßr. Lösung (P., *Soc.* **75**, 435; vgl. WOLFF, STRECKER, *A.* **75**, 11). Lachsrote Nadeln. Schwer löslich in Wasser mit rotvioletter Farbe. Geht, auf 160° erhitzt, in eine violette Modifikation über. — $BaC_{14}H_6O_4 + H_2O$ (bei 100°) (GRAEBE,

[1]) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MÖHLAU, MÄTZEL (*B.* **46**, 443) und WEINLAND, BINDER (*B.* **47**, 977).

LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 299). *B.* Durch Fällen der ammoniakalischen Lösung von Alizarin mit $BaCl_2$ (SCHUNCK, *A.* **66**, 192). Blauer (WOLFF, STRECKER, *A.* **75**, 6) bezw. purpurfarbener (SCH., *A.* **66**, 189) Niederschlag. Wird bei 120° wasserfrei (W., ST.). — $Al_2(C_{14}H_6O_4)_3 + 8H_2O$. *B.* Aus Ammoniumalizarat und $AlCl_3$ (SAGET). Rotbrauner Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Wird bei 100° wasserfrei und nimmt an der Luft das Wasser wieder auf. — $(Al_2O_3)(CaO)(C_{14}H_6O_3)_4$ (LIECHTI, SUIDA. *J.* **1886**, 2208). — $(Al_2O_3)(CaO)(C_{14}H_6O_3)_3 + H_2O$ (LIECHTI, S., *J.* **1885**, 2247). — $PbC_{14}H_6O_4$ (GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* 7, 299). *B.* Aus Alizarin und Bleiacetat in Alkohol (SCHUNCK, *A.* **66**, 192; DEBUS, *A.* **66**, 357). Purpurfarbener oder violetter Niederschlag. — $Cr_2(C_{14}H_6O_4)_3$. Purpurvioletter Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak (LIECHTI, S., *J.* **1886**, 2207). — $(Cr_2O_3)(CaO)(C_{14}H_6O_3)_3 + H_2O$ (LIECHTI, S., *J.* **1886**, 2207). — $(Fe_2O_3)(CaO)(C_{14}H_6O_3)_3 + H_2O$. Violetter Niederschlag (LIECHTI, S., *J.* **1886**, 2206). — Verbindung von Alizarin mit Methylamin $C_{14}H_8O_4 + 2CH_5N$ (GIBBS, *Am. Soc.* **28**, 1406).

Funktionelle Derivate des Alizarins.

2-Oxy-1-methoxy-anthrachinon, Alizarin-1-methyläther $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)OH$. *V.* In der Wurzel von Oldenlandia umbellata (Chaywurzel) (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **63**, 1174; **67**, 819). In der Wurzel von Morinda longiflora (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* **91**, 1913). — Gelbe Nadeln (aus Essigester). Krystallisiert aus verd. Methylalkohol in orangefarbenen Nadeln mit $1H_2O$, das bei 100° abgegeben wird (P., H.). F: 175° (B., T.), 178—179° (P., H.; P., *Soc.* **91**, 2069). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol (P., H.). Löst sich in Alkalien, Kalk- und Barytwasser mit roter Farbe (P., H.). Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine braunrote Lösung (P., H.). — Wird schon durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser unter Bildung von Alizarin verseift (P., H.; P.). Alizarin entsteht auch mit Salzsäure bei 150° und beim Schmelzen mit Kali (P., H.). Durch Einw. von Dimethylsulfat entsteht Alizarindimethyläther (P.). — Ammoniumsalz. Scharlachrote Prismen. Verliert an der Luft NH_3 (P., H.). — $KC_{15}H_9O_4$. Granatrote Prismen (P.).

1-Oxy-2-methoxy-anthrachinon, Alizarin-2-methyläther $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Alizarin mit CH_3I und methylalkoholischem Kali im Einschlußrohr (SCHUNCK, *Chem. N.* **27**, 171; *J.* **1873**, 446). Aus dem Monokaliumsalz des Alizarins mit CH_3I und Benzol bei 230° (PERKIN, *Soc.* **75**, 446). Beim Schütteln einer verd. alkal. Lösung von Alizarin mit Dimethylsulfat oder beim Erhitzen von trocknem Dinatriumsalz des Alizarins mit Dimethylsulfat auf 150—160° (GRAEBE, ADERS, *A.* **318**, 369). Aus Alizarin mit Diazomethan (HERZIG, KLIMOSCH, *M.* **30**, 535). Aus Alizarindimethyläther und 78°/₀iger Schwefelsäure bei 100° (Höchster Farbw., D. R. P. 158278; *C.* **1905** I, 704; G., THODE, *A.* **349**, 211). Durch Erhitzen von 1-Chlor-2-methoxy-anthrachinon mit Natriummethylatlösung auf 100°, neben Alizarindimethyläther (DECKER, LAUBE, *B.* **39**, 112, 115). Man kondensiert Hemipinsäureanhydrid in Gegenwart von $AlCl_3$ mit Benzol und erwärmt die entstandene Oxy-methoxy-benzophenon-carbonsäure mit konz. Schwefelsäure auf 100° (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 1428). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 228—229° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* **65**, 185), 230—231° (G., A.; H., K.), 232—233° (D., LAU.). Sublimiert in gelben Nadeln (SCH.). Sehr wenig löslich in Wasser (SCH.). Kaum löslich in kalter Kalilauge; beim Erwärmen entsteht eine rote Lösung (SCH.; LIEBERMANN, WENSE, *B.* **20**, 862). Leicht löslich in kalter konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe (SCH.). — Wird durch siedende konz. Kalilauge nicht verändert (SCH.); konz. Schwefelsäure verseift selbst bei 150° nur langsam (LAG., *B.* **28**, 1428). Bei kurzem Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) entsteht Alizarin (LAG.). — Alizarin-2-methyläther kann durch Erhitzen seines Natriumsalzes mit Methyljodid oder Dimethylsulfat nicht in Alizarindimethyläther übergeführt werden (G., A.). — Färbt chromierte Wolle und Baumwolle seifenecht rot (MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1353; vgl. LIEB., W.). — $NaC_{15}H_9O_4$. Roter Niederschlag. Wird durch Wasser zersetzt (G., A.). — $KC_{15}H_9O_4$. Dunkelrote Nadeln (SCH., *Chem. N.* **27**, 171).

1.2-Dimethoxy-anthrachinon, Alizarindimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-anthron-(9) (S. 331) beim Kochen mit 3 Tln. gepulvertem Natriumdichromat und 25 Tln. Eisessig (GRAEBE, *B.* **38**, 152; G., THODE, *A.* **349**, 209). Durch Methylierung von Alizarin mit Dimethylsulfat und NaOH, neben Alizarin-2-methyläther (G., TH.). Aus Alizarin-1-methyläther und Dimethylsulfat in Gegenwart von Alkali (PERKIN, *Soc.* **91**, 2069). Neben Alizarin-2-methyläther durch 12-stdg. Erhitzen von 1-Chlor-2-methoxy-anthrachinon mit Natriummethylatlösung auf 100° (DECKER, LAUBE, *B.* **39**, 115). Durch Kochen von 1-Nitro-2-methoxy-anthrachinon mit methylalkoholischem Kali (Höchster Farbw., D. R. P. 158278; *C.* **1905** I, 704). — Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 210° (H. F.; D., L.), 210—211° (P.), 215° (korr.) (G.; G., TH.). Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform (G.; G., TH.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (G.; G., TH.). — Bei kurzem Erhitzen mit 78°/₀iger

Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht Alizarin-2-methyläther (H. F.; G., TH.). Beim Erhitzen mit Alkalien auf 100° wird Alizarindimethyläther nicht angegriffen (G., TH.).

1-Oxy-2-äthoxy-anthrachinon, Alizarin-2-äthyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Monokaliumsalz des Alizarins und C_2H_5I durch Erhitzen auf 230° in Benzol (PERKIN, *Soc.* **75**, 446). Aus Alizarindiäthyläther durch 1-stdg. Erhitzen mit 80%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GRAEBE, THODE, *A.* **349**, 213). In geringer Menge aus Alizarin und Diäthylsulfat in alkal. Lösung bei 40—50°, neben wenig Diäthyläther (G., TH.). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig-Alkohol). F: 187—189° (P.), 188—189° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* **65**, 186). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: KRÜSS, *Ph. Ch.* **18**, 560; LIEBERMANN, *B.* **21**, 2527.

2-Methoxy-1-äthoxy-anthrachinon, Alizarin-2-methyläther-1-äthyläther $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot C_2H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-2-methoxy-anthrachinon mit Natriumäthylatlösung auf 100°, neben Alizarin-2-methyläther (DECKER, LAUBE, *B.* **39**, 115). — F: 169—170°.

1.2-Diäthoxy-anthrachinon, Alizarindiäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* In geringer Menge neben dem 2-Äthyläther aus Alizarin und Diäthylsulfat in alkal. Lösung (GRAEBE, THODE, *A.* **349**, 212). Durch Oxydation von 3.4-Diäthoxy-anthron-(9) (G., TH.). — Gelbe Nadeln. F: 162°. — Verhält sich wie der Dimethyläther. — Liefert mit 80%iger Schwefelsäure beim Erwärmen auf dem Wasserbade Alizarin-2-äthyläther.

[Anthrachinonyl-(2)]-[1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-äther, Alizarin-2-[anthrachinonyl-(2)-äther] $C_{28}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. Über eine Verbindung, für welche diese Konstitution vermutet wurde, vgl. bei Anthrachinon-β-sulfonsäure, Syst. No. 1573.

Bis-[1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-äther, Alizarin-2-[1-oxy-anthrachinonyl-(2)-äther] $C_{28}H_{14}O_7 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot(HO)C_6H_2(CO)_2C_6H_4$. Über eine Verbindung, für welche diese Konstitution vermutet wurde, vgl. bei Anthrachinon-β-sulfonsäure, Syst. No. 1573.

Ruberythrinsäure $C_{26}H_{28}O_{14} = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot C_{12}H_{21}O_{10}$ s. Syst. No. 4776.

1-Oxy-2-acetoxy-anthrachinon, Alizarin-2-acetat $C_{16}H_{10}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Alizarin mit Essigsäureanhydrid (W. H. PERKIN, *Soc.* **30**, 578). Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Monokaliumsalz des Alizarins (A. G. PERKIN, *Soc.* **75**, 447). — Orangegelbe Blättchen. F: 198—201°; schwer löslich in Alkohol (A. G., P.).

2-Methoxy-1-acetoxy-anthrachinon, Alizarin-2-methyläther-1-acetat $C_{17}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol) (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* **65**, 185). F: 196—198° (A. G. PERKIN, *Soc.* **75**, 446).

1-Methoxy-2-acetoxy-anthrachinon, Alizarin-1-methyläther-2-acetat $C_{17}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Alizarin-1-methyläther und Essigsäureanhydrid (W. H. PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **63**, 1175). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210° (W. H. P., H.), 212° (A. G. P., *Soc.* **91**, 2069).

2-Äthoxy-1-acetoxy-anthrachinon, Alizarin-2-äthyläther-1-acetat $C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Acetylierung von Alizarin-2-äthyläther (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* **65**, 186). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141°.

1.2-Diacetoxy-anthrachinon, Alizarindiacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Alizarin und Essigsäureanhydrid bei 160° (W. H. PERKIN, *Soc.* **26**, 21; *J.* **1873**. 447) oder mit Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 in der Kälte (HERZIG, KLIMOSCH, *M.* **30**, 535 Anm.). Durch lange Einw. von Essigsäureanhydrid auf Alizarin-2-acetat bei gewöhnlicher Temperatur (A. G. PERKIN, *Soc.* **75**, 448). Bei der Oxydation des 1.2-Diacetoxy-anthracens mit Chromsäure in Eisessig (LAGODZINSKI, *B.* **36**, 4021; *A.* **342**, 88). — Blaßgelbe Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 179—183° (BAEYER, *B.* **9**, 1232; A. G. PERKIN, *Soc.* **75**, 448), 181—182° (H., K.), 184° (L.).

[1-Oxy-anthrachinonyl-(2)]-ätherglykolsäure, Alizarin-O²-essigsäure $C_{16}H_{10}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Der Äthylester entsteht durch 5-stdg. Erhitzen des Dinatriumsalzes des Alizarins mit 3 Tln. Chloressigsäureäthylester am Rückflußkühler; man verseift ihn durch Erhitzen mit überschüssiger Alkalilauge (Höchster Farbw., D.R.P. 158277; *C.* **1905** I, 703). — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 267—268°. Salpetersäure gibt 4-Nitro-alizarin-O²-essigsäure. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe.

[1-Oxy-anthrachinonyl-(2)]-ätherglykolsäure-äthylester, Alizarin-O²-essigsäure-äthylester $C_{18}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5$. *B.* Siehe Alizarin-O²-essigsäure. — Orangegelbe Blättchen (aus Benzol oder Eisessig). F: 165—166° (Höchster Farbw., D. R. P. 158277; *C.* **1905** I, 703).

Substitutionsprodukte des Alizarins.

3-Chlor-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Chlor-alizarin $C_{14}H_7O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(OH)_2$. *B.* Man erwärmt Alizarin mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf dem Wasserbade, bis sich eine Probe in kaltem Wasser klar löst, gießt in Wasser, kocht SO_2 weg und leitet in die heiße Lösung Chlor ein (Höchster Farbw., D. R. P. 77179; *Frdl.* **4**, 330). Durch Einw. von Kaliumchlorat auf die heiße Suspension von Alizarin in wäßr. Salzsäure (WEDEKIND & Co., D. R. P. 189937; *C.* **1907** II, 2009). — Gelbrote Nadeln. F: 266° (W. & Co.), 265—267° (H. F.). Schwer löslich in heißem Wasser (H. F.). Die Lösung in Natronlauge ist etwas blauer als die des Alizarins (W. & Co.). — Beim Erhitzen mit sulfanilsaurem Natrium und Wasser auf 180° entsteht ein chlorfreier wasserlöslicher Farbstoff, der chromgebeizte Wolle violett färbt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 151018; *C.* **1904** I, 1382).

x-Chlor-1.2-dioxy-anthrachinon, x-Chlor-alizarin $C_{14}H_7O_4Cl$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine mit etwas Jod versetzte Auflösung von Alizarin in CS_2 (DIEHL, *B.* **11**, 187). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 244—248°. Sublimiert unter teilweiser Verkohlung in roten Nadeln. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem; löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Löst sich in Alkalien mit rotvioletter Farbe. Gibt mit Kalk- und Barytwasser violette Niederschläge. — Färbt Beizen kräftig an.

x.x-Dichlor-1.2-dioxy-anthrachinon, x.x-Dichlor-alizarin $C_{14}H_6O_4Cl_2$. *B.* Durch Erhitzen von Alizarin mit $SbCl_5$ auf 100° (DIEHL, *B.* **11**, 188). — Orangerote, schuppige Krystalle (aus Alkohol). F: 208—210°. Sublimiert in orangeroten Spießen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol. Die Lösung in Alkalien ist rot. Gibt mit Kalk und Baryt rotviolette Fällungen, die in heißem Wasser etwas löslich sind. — Färbt Beizen intensiv an.

x.x.x.x-Tetrachlor-1.2-dioxy-anthrachinon, x.x.x.x-Tetrachlor-alizarin $C_{14}H_4O_4Cl_4$. *B.* Aus Alizarin und $SbCl_5$ bei 100° (DIEHL, *B.* **11**, 189). — Rotbraunes Krystallpulver (aus Benzol + Alkohol). Beginnt bei 260° zu schmelzen; verkohlt bei höherer Temperatur fast gänzlich. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, Benzol, $CHCl_3$ und heißem Alkohol. Löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe. — Zerfällt beim Erhitzen mit $SbCl_5$ auf 230° in Perchlorbenzol, CO_2, C_2Cl_6 und CCl_4.

3-Brom-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Brom-alizarin $C_{14}H_7O_4Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(OH)_2$. *B.* Man erwärmt Alizarin mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) auf dem Wasserbade, bis sich eine Probe in kaltem Wasser klar löst, gießt in Wasser, kocht SO_2 weg, und behandelt die Lösung bei 50—100° mit Brom (Höchster Farbw., D. R. P. 77179; *Frdl.* **4**, 330). Hiermit identisch (A. G. PERKIN, Priv.-Mitt.; Höchster Farbw., Priv.-Mitt.) ist das Bromalizarin, das aus 3 Tln. Alizarin, 2,5 Tln. Brom und etwas CS_2 bei 180—190° entsteht (W. H. PERKIN, *Soc.* **27**, 401; *J.* **1874**, 485). — Rotgelbe Nadeln. F: 245° (H. F.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol (H. F.). Sublimiert unzersetzt (H. F.; W. H. P.). Die alkal. Lösung hat dieselbe Farbe wie eine alkal. Alizarinlösung (H. F.; W. H. P.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Phthalsäure (W. H. P.). Oxydation mit rauchender Schwefelsäure: BAYER & Co., D. R. P. 81965; *Frdl.* **4**, 271. — $KC_{14}H_6O_4Br$. *B.* Aus Bromalizarin und Kaliumacetat (A. G. PERKIN, *Soc.* **75**, 436).

Diacetat $C_{18}H_{11}O_6Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Bromalizarin und Essigsäureanhydrid bei 140—150° (W. H. PERKIN, *Soc.* **27**, 402). — Blaßgelbe Nadeln. Mäßig löslich in Benzol und Eisessig, wenig in Alkohol und Äther.

4-Brom-1-oxy-2-methoxy-anthrachinon, 4-Brom-alizarin-2-methyläther $C_{15}H_9O_4Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Alizarin-2-methyläther und Brom in Eisessig (Höchster Farbw., D. R. P. 158257; *C.* **1905** I, 785). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 234—235°. In Alkohol schwer löslich, in Benzol oder Eisessig löslich mit rotgelber bis gelber Farbe. Schwer löslich in heißer verd. Natronlauge mit roter Farbe; beim Erkalten krystallisiert das Natriumsalz aus. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot, auf Zusatz von Borsäure fuchsinrot. — Gibt mit Anilin 4-Anilino-alizarin-2-methyläther.

x-Brom-1.2(?)-dioxy-anthrachinon, x-Brom-alizarin (?) $C_{14}H_7O_4Br$. *B.* Aus x.x.x-Tribrom-anthrachinon vom Schmelzpunkt 186° (Bd. VII, S. 790) durch Erhitzen mit Ätznatron auf 180° (DIEHL, *B.* **11**, 190). — Rotbraune Schuppen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 280°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. — Färbt Beizen ähnlich wie Alizarin.

x.x-Dibrom-1.2-dioxy-anthrachinon, x.x-Dibrom-alizarin $C_{14}H_6O_4Br_2$. *B.* Durch Erhitzen von Alizarin mit 2 Tln. Brom und etwas Jod auf 100° (DIEHL, *B.* **11**, 190). — Braungelbe Warzen (aus Eisessig). F: 168—170°. Sublimiert unter partieller Verkohlung in kleinen braunroten Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und kochendem Wasser, leicht in Eisessig, $CHCl_3$, CS_2. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot. Löst sich in Alkalien mit

dunkelroter Farbe. Gibt mit Kalk- und Barytwasser rote, unlösliche Niederschläge. Färbt Tonerdebeize orange, Eisenbeize braun.

x.x.x.x-Tetrabrom-1.2-dioxy-anthrachinon, x.x.x.x-Tetrabrom-alizarin $C_{14}H_4O_4Br_4$. *B.* Durch Erhitzen von Alizarin mit überschüssigem Bromjod auf 180° (DIEHL, *B.* **11**, 191). — Krystallkörner (aus Eisessig). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in Eisessig und Alkalien mit rotbrauner Farbe. Gibt mit Kalk- und Barytwasser braunrote Niederschläge. — Färbt Beizen nicht an.

3-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Nitro-alizarin, „*β*-Nitroalizarin" $C_{14}H_7O_6N = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von festem, fein verteiltem Alizarin mit nitrosen Gasen (ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **26**, 63; *A. ch.* [5] **12**, 525), Salpetersäuredämpfen oder NO_2 (CARO, Engl. Pat. 1229; *B.* **10**, 1760; *Moniteur scient.* [3] **9**, 423). Beim Behandeln von Alizarin mit Salpetersäure (D: 1,38—1,4) in Eisessig (CARO; SCHUNCK, ROEMER, *B.* **12**, 584, 1008) oder mit nitrosen Gasen in Nitrobenzol (CARO). Durch Nitrieren von Alizarin mit 66%iger Salpetersäure in konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure und Spalten des entstandenen Borsäureesters mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 74562; *Frdl.* **3**, 266). Beim Kochen von 1.3-Dinitro-2-oxy-anthrachinon mit Natronlauge (SIMON, *B.* **15**, 692). — *Darst.* Man suspendiert 1 Tl. Alizarin in 10 Tln. Eisessig und trägt allmählich 0,7 Tle. 66%ige Salpetersäure ein; ist im Niederschlage Alizarin spektroskopisch nicht mehr nachzuweisen, so filtriert man, löst den Niederschlag in überschüssiger warmer verd. Kalilauge, zersetzt das sich ausscheidende Kaliumsalz durch HCl und krystallisiert das Nitroalizarin aus Eisessig um (SCH., ROE., *B.* **12**, 584). Man läßt zu 30 kg Alizarin, suspendiert in 36 kg Toluol, in 24 Stdn. 4,8 kg Salpetersäure bei ca. 30° fließen (SCHULTZ, Farbstofftabellen, 5. Aufl. [Berlin 1910], S. 269). Ältere Angaben über Darstellung im großen: KOPP, *J.* **1878**, 1190. — Lange orangegelbe Nadeln (aus Benzol) oder gelbe Blättchen (aus Eisessig, Alkohol und Chloroform). Schmilzt unter Zersetzung bei 244°; sublimiert unter teilweiser Verkohlung in gelben Blättchen (SCH., ROE., *B.* **12**, 585). Etwas löslich in Wasser (ROS., *A. ch.* [5] **12**, 526); löslich in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol mit gelber Farbe (SCH., ROE., *B.* **12**, 585). Löst sich in verd. Alkalien mit purpurroter Farbe, in stärkeren Laugen nur beim Kochen (SCH., ROE., *B.* **12**, 585). Das Calciumsalz ist violettrot, unlöslich in Wasser und wird nicht durch CO_2 zerlegt (Unterschied von Calciumalizarat (ROS.). — 3-Nitro-alizarin liefert bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in alkal. Lösung 3-Amino-alizarin (SCH., ROE., *B.* **12**, 588). Dieses entsteht ferner bei der Einw. von konz. Schwefelsäure allein auf 3-Nitro-alizarin (ORTH, D. R. P. 62703; *Frdl.* **3**, 247) oder beim Erhitzen desselben mit konz. Schwefelsäure und Glykose, Rohrzucker, Erythrit oder Mannit (BRUNNER, CHUARD, *B.* **18**, 445; vgl. BR., *B.* **15**, 178). Durch Behandeln von 3-Nitro-alizarin mit einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure und Aufkochen des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht ein in Natronlauge blau löslicher Farbstoff, der Chrombeize intensiv blau färbt (BAYER & Co., D. R. P. 101486; *Frdl.* **5**, 280). Überführung von 3-Nitro-alizarin in einen schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Farbstoff durch Erhitzen mit Alkalisulfiden oder Polysulfiden: Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 95484; *C.* **1898** I, 815. Beim Erhitzen von 1 Tl. 3-Nitro-alizarin mit 1,5 Tln. Glycerin und 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf ca. 100° entsteht Alizarinblau (s. nebenstehende Formel) (PRUD'HOMME, *Bl.* [2] **28**, 62; GRAEBE, *B.* **11**, 1646; *A.* **201**, 335; AUERBACH, *Soc.* **35**, 800; vgl. *Schultz, Tab.* 803). — 3-Nitro-alizarin färbt mit Tonerde gebeizte Zeuge orange, mit Eisensalzen gebeizte matt rötlich violett (SCH., ROE., *B.* **12**, 586). — Findet unter dem Namen Alizarinorange als licht- und chlorechter Baumwollfarbstoff Verwendung.

OH, CO, ·OH, CO, N

Diacetat $C_{18}H_{11}O_8N = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3-Nitro-alizarin und Essigsäureanhydrid (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **12**, 587). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 218°. Zersetzt sich im rohen Zustande beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Essigsäure.

4-Nitro-1.2-dioxy-anthrachinon, 4-Nitro-alizarin, „*α*-Nitroalizarin" $C_{14}H_7O_6N = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)_2$. *B.* Durch Auflösen von Alizarindiacetat in Salpetersäure (D: 1,5) und Behandlung des Reaktionsproduktes mit heißer verd. Kalilauge (W. H. PERKIN, *Soc.* **30**, 579; *J.* **1877**, 587; vgl. BRASCH, *B.* **24**, 1611). Durch Eintragen von Alizarindibenzoat in ein auf ca. 0° gehaltenes Gemisch von 70%iger Salpetersäure und konz. Schwefelsäure und Verseifen der entstandenen Nitroverbindung mit Alkalien (Höchster Farbw., D. R. P. 66811; *Frdl.* **3**, 261). Durch Lösen von Alizarin in rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) und Zufügen der berechneten Menge Salpeter in Schwefelsäuremonohydrat bei —5° bis —10° (H. F., D. R. P. 74431; *Frdl.* **3**, 264). Durch Eintragen von Arsensäure in eine konz. schwefelsaure Alizarinlösung und Einw. von 66%iger Salpetersäure auf die erhaltene Lösung bei 0°; der entstandene Arsensäureester wird durch Wasser, Säuren oder Alkalien verseift (BAYER & Co., D. R. P. 74598; *Frdl.* **3**, 264). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Schmilzt

unter Zersetzung bei 289° (BRASCH, vgl. SCHUNCK, ROEMER, *B.* **12**, 587). In Alkohol und Eisessig schwerer löslich als 3-Nitro-alizarin (SCH., R.); sehr wenig löslich in Wasser (W. H. P.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief goldgelb (SCHU., R.). Löst sich in Kalilauge mit blauvioletter Farbe; die schwach alkal. Lösung ist carmoisinrot (W. H. P.). Wird aus der alkal. Lösung durch Kohlensäure gefällt (BRASCH). — Wird von HNO_3 zu Phthalsäure oxydiert (W. H. P.; CARO, *A.* **201**, 353). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam (W. H. P.) oder Schwefelammon (BRASCH) entsteht 4-Amino-alizarin (Alizaringranat R, vgl. *Schultz, Tab.* No. 797). 4-Nitro-alizarin liefert beim Erhitzen mit neutralem Alkalisulfit die Alizarinsulfonsäure-(4) (Alizarinpurpursulfonsäure) (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 69; BA. & Co., D. R. P. 167169; *C.* **1906** I, 880). Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure neben geringen Mengen Purpurin als Hauptprodukt 1.2.3.4-Tetraoxy-anthrachinon (BA. & Co., D. R. P. 125579; *C.* **1901** II, 1188; vgl. CARO, *A.* **201**, 353). Beim Erwärmen von 4-Nitro-alizarin mit konz. Schwefelsäure und Glycerin auf 70—80° entsteht das Dioxyanthrachinonchinolin nebenstehender Formel, dessen Verbindung mit Natriumdisulfit als grüner Beizenfarbstoff (Alizaringrün S, vgl. *Schultz, Tab.* No. 805) in den Handel kommt (H. F., D. R. P. 67470; *Frdl.* **3**, 252). Kondensation von 4-Nitro-alizarin mit primären aromatischen Aminen: BA. & Co., D. R. P. 89090; *Frdl.* **4**, 314. — Das Calciumsalz des 4-Nitro-alizarins ist rotviolett und unlöslich in Wasser; das Bariumsalz ist blauviolett und unlöslich (SCHU., ROE., *B.* **12**, 587). Der Tonerdelack ist ziegelrot, der Chromlack braun (BA. & Co., D. R. P. 74598; *Frdl.* **3**, 264). — Kam zeitweilig als „Alizarinbraun" in den Handel (vgl. *Schultz, Tab.* No. 779).

4-Nitro-1-oxy-2-methoxy-anthrachinon, 4-Nitro-alizarin-2-methyläther $C_{15}H_9O_6N$ $= C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Alizarin-2-methyläther und Salpetersäure unter Kühlung (Höchster Farbw., D. R. P. 150322; *C.* **1904** I, 1043). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 280—282° (unkorr). In Alkohol, Äther, Benzol ziemlich schwer löslich, leicht löslich in Nitrobenzol und Pyridin. Löst sich in konz. Schwefelsäure orangerot, in verd. heißen Alkalien rot; die schwer löslichen Alkalisalze krystallisieren beim Erkalten in roten Nadeln. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Borsäure entsteht Purpurin. Beim Erhitzen mit aromatischen Aminen wird die Nitrogruppe durch den Arylaminorest ersetzt.

4-Nitro-1.2-diacetoxy-anthrachinon, 4-Nitro-alizarin-diacetat $C_{18}H_{11}O_8N =$ $C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Man versetzt 2 Tle. farblose Salpetersäure (D: 1,5) unter starker Kühlung mit 1 Tl. Alizarindiacetat und fügt noch 1 Tl. Salpetersäure hinzu; sobald eine Probe in alkoh.-alkal. Lösung das Alizarinspektrum nicht mehr zeigt, gießt man in Eiswasser (BRASCH, *B.* **24**, 1611). — Goldgelbe, flache Nadeln (aus Eisessig). F: 194° bis 195,5° (unkorr.). Wird von Sodalösung schon in der Kälte verseift.

[4-Nitro-1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-ätherglykolsäure, 4-Nitro-alizarin-O²-essigsäure $C_{16}H_9O_8N = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2H$. *B.* Aus Alizarin-O²-essigsäure und Salpetersäure (Höchster Farbw., D. R. P. 158277; *C.* **1905** I, 703). — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure entsteht Purpurin.

2. ***1.3-Dioxy-anthrachinon, Purpuroxanthin, Xanthopurpurin*** $C_{14}H_8O_4 =$ $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *V.* In geringer Menge im Krapp (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT, *Bl.* [2] **4**, 12; vgl. LIEBERMANN, *A.* **183**, 213). — *B.* Neben Anthrachryson (S. 551) beim Erhitzen von 1 Tl. 3.5-Dioxy-benzoesäure mit 5 Tln. Benzoesäure und 25 Tln. konz. Schwefelsäure auf 105—110° (NOAH, *B.* **19**, 332; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, NOAH, *A.* **240**, 266). Aus Purpurin (S. 509) beim Erhitzen mit PI_3 und Wasser im geschlossenen Rohr auf 180° (SCHÜ., SCHI., *Bl.* [2] **4**, 14). Beim Erwärmen einer alkal. Purpurinlösung mit gewöhnlichem Phosphor (ROSENSTIEHL, *C. r.* **79**, 764; *A. ch.* [5] **18**, 224). Aus Purpurin mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbade (GRAEBE, BERNHARD, *A.* **349**, 207, 229). Beim Kochen einer alkal. Purpurinlösung mit Zinnsalz (SCHÜ., SCHI., *Bl.* [2] **4**, 14; LIEB., *A.* **183**, 214). Beim Erhitzen von Purpuroxanthincarbonsäure $C_{14}H_5O_2(OH)_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1460) auf den Schmelzpunkt (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 172). In geringer Menge beim Kochen von Pseudopurpurin $C_{14}H_4O_2(OH)_3\cdot CO_2H$ (Syst No. 1478) mit Wasser (ROS., *A. ch.* [5] **18**, 227). Aus 2-Amino-purpuroxanthin (Syst. No. 1879) durch Diazotieren und Verkochen der Diazolösung mit Alkohol (BÖCK, *M.* **26**, 579). Man führt 2-Amino-purpuroxanthin in alkoh. Salzsäure mit Isoamylnitrit in das entsprechende Diazoanhydrid $C_{14}H_6O_4N_2$ (Syst. No. 2200) über und reduziert dieses mit alkal. Zinnchlorürlösung (BÖCK, *M.* **26**, 585). Durch Behandeln von 4-Amino-purpuroxanthin (Syst. No. 1879) in siedendem Alkohol mit salpetriger Säure (LIEB., O. FISCHER, *B.* **8**, 974; LIEB., *A.* **183**, 213). — *Darst.* Durch Reduktion von Purpurin mit hydroschwefligsaurem Salz $Me_2S_2O_4$ in Gegenwart von Ammoniak oder anderen Alkalien (Höchster Farbw., D. R. P. 212697; *Frdl.* **9**, 691; *C.* **1909** II, 768).

Gelbe Blättchen (aus Benzol oder Chloroform) (ROS., *A. ch.* [5] **18**, 228). Krystallisiert aus Eisessig in gelben rechtwinkligen Prismen, die die Zusammensetzung $3C_{14}H_8O_4 + 2C_2H_4O_2$ haben und an der Luft die Essigsäure verlieren (PLATH, *B.* **10**, 615; vgl. BÖCK, *M.* **26**, 579).

Sublimiert in gelbroten Nadeln (PLATH, *B.* **9**, 1204; ROS., *A. ch.* [5] **18**, 228). F: 262—263° (PLATH, *B.* **9**, 1204), 264° (SCHUNCK, ROEMER), 270° (BÖCK, *M.* **26**, 585). Leicht löslich in Aceton und heißem Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und Benzol (BÖCK, *M.* **26**, 586). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2330. Löst sich mit roter Farbe in wäßr. Alkalilösungen (ROS., *C. r.* **79**, 765; *A. ch.* [5] **18**, 228; BÖCK, *M.* **26**, 586) und in Sodalösung (BÖCK). Das Calciumsalz und das Bariumsalz sind in siedendem Wasser schwer löslich mit orangeroter Farbe (ROS., *C. r.* **79**, 765; *A. ch.* [5] **18**, 228; vgl. BÖCK, *M.* **26**, 586). Purpuroxanthin löst sich in siedender Alaunlösung und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder ab (ROS., *C. r.* **79**, 765; *A. ch.* [5] **18**, 228; BÖCK, *M.* **26**, 586). Beizfärbevermögen: ROS., *C. r.* **79**, 765; *A. ch.* [5] **18**, 228; LIEB., v. KOST., *A.* **240**, 246; LIEB., v. KOST., NOAH, *A.* **240**, 267; v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** I, 207; MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1353.

Gibt beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd und Wasser bei 135° (bis höchstens 160°) Purpurin (ROSENSTIEHL, *C. r.* **79**, 765; *A. ch.* [5] **18**, 229; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, NOAH, *A.* **240**, 267). Wird beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert (LIEB., O. FISCHER, *B.* **9**, 975; LIEB., *A.* **183**. 215). Wird beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Braunstein zu Purpurin oxydiert (ROS., *C. r.* **79**, 766; *A. ch.* [5] **18**, 229). Oxydation mittels rauchender Schwefelsäure: BAYER & Co., D. R. P. 63693; *Frdl.* **3**, 201. Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen (ROS., *C. r.* **79**, 765). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und etwas amorphem Phosphor zunächst zu Dihydropurpuroxanthin $C_{14}H_{10}O_4$ (S. 432) und bei längerem Kochen zu Anthracen, Anthracen-dihydrid-(9.10) und Anthracenhexahydrid reduziert (ROS., *A. ch.* [5] **18**, 230). Gibt mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt bei 130° eine Purpuroxanthinsulfonsäure (v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1516). Gibt mit Dimethylsulfat und Natronlauge ein Gemisch von Purpuroxanthinmonomethyläther und -dimethyläther (GRAEBE, BERNHARD). — Physiologische Wirkung: VIETH, *Münch. med. Wochenschr.* **48** [1901], 1382.

$CaC_{14}H_6O_4$. Rotbraune Nadeln (PLATH, *B.* **8**, 1204).

1-Oxy-3-methoxy-anthrachinon, Purpuroxanthin-3-methyläther $C_{15}H_{10}O_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, BERNHARD, *A.* **349**, 230. — *B.* Durch Erhitzen von Purpuroxanthin mit KOH und CH_3I auf 120° (PLATH, *B.* **9**. 1204). Aus Purpuroxanthin mit je 4 Mol.-Gew. Dimethylsulfat und NaOH, neben dem Dimethyläther (s. u.) (GR., B., *A.* **349**, 229). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig); F: 193° (GR., B.). Löslich in 15%iger Natronlauge (GR., B.).

1.3-Dimethoxy-anthrachinon, Purpuroxanthindimethyläther $C_{16}H_{12}O_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Purpuroxanthin mit je 4 Mol. Dimethylsulfat und NaOH, neben dem 3-Methyläther (s. o.) (GR., B., *A.* **349**, 229). — Gelbe Nadeln. F: 150—153°. Unlöslich in Natronlauge.

1.3-Diäthoxy-anthrachinon, Purpuroxanthindiäthyläther $C_{18}H_{16}O_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus Xanthopurpurin durch KOH und C_2H_5I (PLATH, *B.* **9**, 1204). — Gelbe Nadeln. F: 170°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

1.3-Diacetoxy-anthrachinon, Purpuroxanthindiacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Acetylieren von Purpuroxanthin (LIEBERMANN, *A.* **183**, 215). — Hellgelbe Nadeln. F: 183—184°.

2.4-Dibrom-1.3-dioxy-anthrachinon, 2.4-Dibrom-purpuroxanthin $C_{14}H_6O_4Br_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6Br_2(OH)_2$. *B.* Beim Behandeln von Purpuroxanthin mit Brom in der Kälte (PLATH, *B.* **9**, 1205). Bei 2-stdg. Erhitzen von 5 g 3'.5'-Dibrom-2'.4'-dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2) mit 40 g rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade (HELLER, *B.* **28**, 315). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 227—230°; schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig (P., *B.* **9**, 1205). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 200° 3-Brom-purpurin (P., *B.* **10**, 615). — $(NH_4)_2C_{14}H_4O_4Br_2$. Rote, metallglänzende Nadeln (P., *B.* **9**, 1205).

x.x-Dinitro-1.3-dioxy-anthrachinon, x.x-Dinitro-purpuroxanthin $C_{14}H_6O_8N_2$ = $C_{14}H_4O_2(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Durch Behandeln von Purpuroxanthin mit kalter Salpetersäure (D: 1,48) (PLATH, *B.* **9**, 1205). — Hellrote Nädelchen (aus Eisessig). F: 249—250°. Löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Eisessig. — $NH_4C_{14}H_5O_8N_2$. Hellgelbe, seideglänzende Nadeln. — $BaC_{14}H_4O_8N_2$. Rote Nadeln.

Dasselbe (?) Dinitropurpuroxanthin entsteht beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von Purpuroxanthin in konz. Schwefelsäure (PLATH, *B.* **9**, 1206). — Es krystallisiert aus Eisessig in stahlblauen Nadeln. F: 249°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigsäure. Liefert ein krystallinisches Barytsalz.

3. ***1.4-Dioxy-anthrachinon, Chinizarin*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von p-Chlor-phenol und Phthalsäureanhydrid mit konz. Schwefelsäure auf 200° (BAEYER, CARO, *B.* **8**, 152; LIEBERMANN, *A.* **212**, 11). Beim Erhitzen von Hydrochinon und Phthalsäureanhydrid mit konz. Schwefelsäure auf 130—140°, neben Hydrochinonphthalein (GRIMM, *B.* **6**, 506; vgl. L. GATTERMANN, Die Praxis des organischen Chemikers, 12. Aufl. [Leipzig 1914], S. 341). Man erwärmt 2′.5′-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) kurze Zeit mit konz. Schwefelsäure auf 100° und verseift den hierbei entstehenden Dimethyläther des Chinizarins durch 1-stdg. Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 117). Neben Alizarin und anderen Produkten beim Eintragen von 6—7 Tln. Ammoniumpersulfat in eine Lösung von 1 Tl. Anthrachinon in 10 Tln. konz. Schwefelsäure (WACKER, *J. pr.* [2] **54**, 90). Durch Erhitzen von Anthrachinon mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 260—280° (BAYER & Co., D. R. P. 81960; *Frdl.* **4**, 274). Aus Anthrachinon durch Erwärmen mit einer Lösung von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure bei 220—230° (BAY. & Co., D. R. P. 81245; *Frdl.* **4**, 296). Aus Anthrachinon beim Erwärmen mit einer Lösung von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilbersulfat auf 180° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 153129; *Frdl.* **7**, 182; *C.* **1904** II, 751). Durch Erhitzen von Anthrachinon mit konz. Schwefelsäure, Borsäure und geringen Mengen Quecksilberoxyd auf 200—250° (BAY. & Co., D. R. P. 162035; *Frdl.* **8**, 258; *C.* **1905** II, 864). Beim Erwärmen von 1.4-Dichlor-anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure und Borsäure auf 200° (BAY. & Co., D. R. P. 203083; *Frdl.* **9**, 681; *C.* **1908** II, 1659). Aus Erythrooxyanthrachinon durch Erhitzen mit einer Lösung von Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 180—200° (BAY. & Co., D. R. P. 162792; *Frdl.* **8**, 253; *C.* **1905** II, 1062). Aus 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure und Borsäure auf 100° (BAY. & Co., D. R. P. 203083; *Frdl.* **9**, 681; *C.* **1908** II, 1659). Aus 2-Oxy-anthrachinon in Schwefelsäuremonohydrat beim Erwärmen mit Borsäure und Natriumnitrit (BAY. & Co., D. R. P. 86630; *Frdl.* **4**, 301). Beim Erhitzen von Chinizarindihydrid („Leukochinizarin II“, S. **431**) mit konz. Schwefelsäure auf 130° (BAY. & Co., D. R. P. 89027; *Frdl.* **4**, 322). Bei längerem Erhitzen von Purpurin (S. 509) auf 300° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 554). Aus „Leukochinizarin I“ (S. 511), welches durch Reduktion des Purpurins entsteht, durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure (BAY. & Co., D. R. P. 89027; *Frdl.* **4**, 322). Aus 1.4-Diamino-anthrachinon durch Erhitzen mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure (BAY. & Co., D. R. P. 135561; *Frdl.* **6**, 298; *C.* **1902** II, 1232). Aus 1-Oxy-4-diazo-anthrachinon (Syst. No. 2200) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180° (BAY. & Co., D. R. P. 161954; *Frdl.* **8**, 252; *C.* **1905** II, 184). Man kuppelt diazotiertes 1-Oxy-4-amino-anthrachinon mit Dimethylamin und erhitzt das Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure auf 160—180° (WACKER, *B.* **35**, 3924).

Gelbrote Blättchen (aus Äther), tiefrote Nadeln (aus Alkohol und Benzin), rote Nadeln und Blättchen (aus Toluol). Schmelzpunkt des aus Alkohol krystallisierten Chinizarins: 192—193° (GRIMM, *B.* **6**, 508). Sublimiert unter teilweiser Verkohlung in Nadeln (GRIMM). Schmelzpunkt des sublimierten Chinizarins: 194—195° (GRIMM). Löst sich in Äther mit bräunlichgelber Farbe und grüngelber Fluorescenz (GRIMM). Absorptionsspektrum in Äther: KUNDT, *B.* **6**, 512. Chinizarin löst sich in konz. Schwefelsäure mit eigentümlich violetter Farbe (GRIMM), mit carminroter Farbe (LAGODZINSKI); die Lösung fluoresciert grüngelb (GRIMM; LAGODZINSKI). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: KUNDT, *B.* **6**, 512; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2330; LIEB., *B.* **21**, 2527. Chinizarin löst sich in Alkalien mit violettstichig blauer Farbe (GRIMM). Absorptionsspektrum in Natronlauge und in Pottaschelösung: KUNDT, *B.* **6**, 511. Chinizarin gibt mit Baryt einen blauvioletten Niederschlag, mit Tonerde einen violettstichig roten und mit Magnesiumsalzen einen tiefblauvioletten (GRIMM). Wird aus der Lösung in verd. Kalilauge durch CO_2 gefällt (Unterschied und Trennung von Purpurin) (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 555). Chinizarin färbt Eisen-, Chrom- und Aluminiumbeizen nur etwa $^1/_{10}$ so stark wie Alizarin an, gibt aber mit einigen der „SCHEURERschen Beizen“ (namentlich mit Cer, Thorium, Yttrium, Beryllium, Zirkonium, Kobalt, Nickel und Kupfer) lebhaft gefärbte Lacke (LIEB., *B.* **35**, 1496). Zum Beizfärbevermögen vgl. v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** I, 207; **1905** I, 1515; MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1353.

Chinizarin liefert beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure auf etwa 140° Purpurin (BAEYER, CARO, *B.* **8**, 152). Wird in alkal. Lösung von Kaliumferricyanid zu Phthalsäure oxydiert (DRALLE, *B.* **17**, 376). Erhitzt man Chinizarin mit Lösungen von schwach alkal. wirkenden Salzen wie Carbonaten oder Phosphaten unter Druck auf 120° und kocht das Reaktionsprodukt mit Natronlauge an der Luft, so erhält man die Verbindungen $C_{28}H_{14}O_8$ (S. 452) und $C_{28}H_{12}O_8$ (S. 451) (BAYER & Co., D. R. P. 146223; *Frdl.* **7**, 185; *C.* **1903** II, 1299). Chinizarin gibt beim Leiten seiner Dämpfe über erhitzten Zinkstaub Anthracen (GRIMM). Liefert in Benzollösung bei ganz kurzer Einw. von HI eine Jodwasserstoffverbindung des Chinizarins, bei längerer Einw. eine Jodverbindung des 1.4-Dioxy-anthranols-(9) (LIEBERMANN, GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3343; LIEB., MAMLOCK, *B.* **38**, 1784, 1795). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entstehen je nach den Bedingungen Chinizarin-

dihydrid (S. 431), 1.4-Dioxy-9.10-dihydro-anthranol-(9) (Bd. VI, S. 1138), 1 oder 4-Oxy-9.10-dihydro-anthranol-(9) (Bd. VI, S. 1027), 1.4-Dioxy-anthranol-(9) (S. 330) und 9.10-Dihydro-anthrol-(1) (Bd. VI, S. 696) (LIEB., GIESEL, *A.* **212**, 15; PLEUS, *B.* **35**, 2923). Chinizarin gibt in heißem Alkohol oder in siedender verd. Kalilauge mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ Chinizarindihydrid (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 139). Wird beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub zu 1.4-Dioxy-anthranol-(9) reduziert (LIEB., MAM.). Läßt man auf Chinizarin in Eisessig Chlor einwirken und wäscht das Chlorierungsprodukt mit Wasser, so erhält man 2-Chlor-chinizarin (BAY. & Co., D. R. P. 114199; *Frdl.* **6**, 366). Chinizarin wird von Brom erst bei höherer Temperatur substituiert, gibt aber mit flüssigem Brom leicht Additionsprodukte (s. u.), deren Bromgehalt um so höher ist, je niedriger die Reaktionstemperatur gehalten wird (LIEB., RIIBER, *B.* **33**, 1658). Chinizarin gibt beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt auf 140° eine Chinizarin-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 1578) (v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1516). Läßt man auf Chinizarin rauchende Schwefelsäure von 70—80% Anhydridgehalt bei 25—50° einwirken, so erhält man einen neutralen Schwefelsäureester des Alizarinbordeaux (Chinalizarins) $C_{14}H_4O_2(OH)_2{<}^{O}_{O}{>}SO_2$, der durch Lösen in Natronlauge und Ansäuern der alkal. Lösung in Alizarinbordeaux (Chinalizarin) (S. 549) übergeführt wird (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **43**, 249; BAYER & Co., D. R. P. 63693; *Frdl.* **3**, 201; vgl. R. E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 239). Chinizarin gibt mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure Alizarinbordeaux (BAY. & Co., D. R. P. 161026; *Frdl.* **8**, 256; *C.* **1905** II, 182). Liefert mit 5%iger Methylaminlösung (1 Mol.-Gew. Methylamin entsprechend) 1-Oxy-4-methylamino-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 144634; *Frdl.* **7**, 201; *C.* **1903** II, 750). Gibt beim Kochen mit alkoh. Dimethylaminlösung 1-Oxy-4-dimethylamino-anthrachinon (BAY. & Co., D. R. P. 136777; *Frdl.* **6**, 374; *C.* **1902** II, 1372). Erhitzt man Chinizarin an der Luft (vgl. BA. & Co. D. R. P. 91150; *Frdl.* **4**, 316) mit primären aromatischen Aminen in Gegenwart von sauren oder neutralen Kondensationsmitteln, so wird zunächst eine Hydroxylgruppe des Chinizarins und unter geeigneten Bedingungen auch die zweite durch Arylaminogruppen ersetzt; so entsteht aus Chinizarin mit 1 Mol.-Gew. p-Toluidin in Gegenwart von salzsaurem p-Toluidin bei 150° 1-Oxy-4-p-toluidino-anthrachinon (Syst. No. 1878), aus Chinizarin mit 2 Mol.-Gew. p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure bei 130—140° 1.4-Bis-p-toluidino-anthrachinon (Chinizaringrün) (Syst. No. 1874) (BAY. & Co., D. R. P. 86150; *Frdl.* **4**, 308). Verwendet man für diese Kondensation zwei verschiedene Amine nacheinander, so erhält man 1.4-Bis-arylamino-anthrachinone mit zwei verschiedenen Arylgruppen (BAY. & Co., D. R. P. 86539; *Frdl.* **4**, 312). Die Kondensation des Chinizarins mit primären aromatischen Aminen kann auch ohne Verwendung eines Kondensationsmittels durch alleinige Einw. einer erhöhten Temperatur bewerkstelligt werden (BAY. & Co., D. R. P. 86539; *Frdl.* **4**, 312). Chinizarin gibt beim Erhitzen mit 10 Tln. Anilin in Gegenwart von 1 Tl. Zinnchlorür und 2,5 Tln. salzsaurem Anilin auf 95—100° 1.9.10-Trioxy-4-anilino-anthracen (Leukochinizarinmonoanilid) (Syst. No. 1878) (BAY. & Co., D. R. P. 93223; *Frdl.* **4**, 320). Beim Erhitzen von Chinizarin mit 10 Tln. p-Toluidin in Gegenwart von 1 Tl. Zinnchlorür und 1 Tl. Borsäure in einer Kohlensäureatmosphäre auf 80—100° entsteht 9.10-Dioxy-1.4-di-p-toluidino-anthracen (Leukochinizaringrün) (Syst. No. 1877) (BAY. & Co., D. R. P. 92591; *Frdl.* **4**, 319). Beim Erhitzen von Chinizarin mit einer wäßr. Lösung von sulfanilsaurem Natrium auf 190° unter Druck entsteht ein wasserlöslicher Farbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148306; *Frdl.* **7**, 215; *C.* **1904** I, 489).

Chinizarinhexabromid I $C_{14}H_8O_4Br_6$. *B.* Durch 3-tägige Einwirkung von Brom auf Chinizarin bei 0°; nach dem Verdunsten des Broms hinterbleibt ein orangegelbes Pulver, das durch Ligroin von Harz befreit und mit seinem 40-fachen Gewicht CS_2 aufgekocht wird; hierbei bleibt Chinizarinhexabromid I als citronengelbes Krystallmehl zurück, während aus der Lösung die Verbindung eines zweiten Hexabromids mit CS_2 (s. u.) durch Ligroin fällbar ist (LIEBERMANN, RIIBER, *B.* **33**, 1660). — Hellgelbe Schüppchen (aus CS_2 + Ligroin). Schmilzt bei 210—220° unter Zerfall in Brom, Bromwasserstoff, Chinizarin und Monobromchinizarin (S. 453) Unlöslich in Soda, in Ammoniak langsam mit gelblicher Farbe löslich. Wird von starkem alkoh. Kali unter Zischen zersetzt. Hierbei, sowie durch Erwärmen mit Schwefelsäure, Anilin, Alkohol entsteht gebromtes Chinizarin.

Chinizarinhexabromid II $C_{14}H_8O_4Br_6$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Verbindung mit Schwefelkohlenstoff $2C_{14}H_8O_4Br_6 + CS_2$. Wasserklare, honiggelbe Prismen aus CS_2 (LIEB., R., *B.* **33**, 1662). Verliert im Vakuum bei 70° den Schwefelkohlenstoff (LIEB., R.).

Verbindung $C_{28}H_{12}O_8$[1]. *B.* Man erhitzt Chinizarin mit 10%iger Sodalösung unter Druck auf 120° und kocht das Reaktionsprodukt mit Natronlauge an der Luft, wobei die

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin für die 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] wurde von SCHOLL, SCHWINGER, DISCHENDORFER (*B.* **52**, 2256) gefunden, daß diese Verbindung die Zusammensetzung $C_{28}H_{14}O_8$ besitzt und als 1.4.1'.4'-Tetraoxy-dianthrachinonyl-(2.2') (s. nebenstehende Formel) aufzufassen ist.

anfangs gelbliche Farbe der Lösung in Blau übergeht. In der Lösung ist dann das unlösliche Natriumsalz der Verbindung $C_{28}H_{12}O_8$ suspendiert; man filtriert es ab, zerlegt es durch Säure und krystallisiert die erhaltene Verbindung $C_{28}H_{12}O_8$ aus Chinolin um (BAYER & Co., D. R. P. 146223; *Frdl.* 7, 185; *C.* **1903** II, 1299). — Gelbrote Nadeln (aus Chinolin). Sehr wenig löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett. — Natriumsalz. Blauviolette Krystalle. Unlöslich in Wasser.

Verbindung $C_{28}H_{14}O_8$[1]. *B.* Man erhitzt Chinizarin mit $10^0/_0$iger Sodalösung unter Druck auf 120^0 und kocht das Reaktionsprodukt mit Natronlauge an der Luft, wobei die anfangs gelbliche Farbe der Lösung in Blau übergeht. Man filtriert und schlägt aus der blauen Lösung durch Ansäuern die Verbindung $C_{28}H_{14}O_8$ nieder (B. & Co., D. R. P. 146223; *Frdl.* 7, 185; *C.* **1903** II, 1299). — Orangerote Nädelchen (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe. Löst sich in Natronlauge oder Kalilauge mit blauer Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

1.4-Dimethoxy-anthrachinon, Chinizarindimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2'.5'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) durch konz. Schwefelsäure bei längerem Stehen in der Kälte oder bei kurzem Erwärmen auf 100^0 (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 117). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143^0. — Wird bei längerem Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100^0 zu Chinizarin verseift (L.). Liefert beim Kochen mit p-Toluidin 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 205881; *Frdl.* **9**, 716; *C.* **1909** I, 881).

1-Oxy-4-äthoxy-anthrachinon, Chinizarinmonoäthyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Chinizarindiäthyläther aus Chinizarin, wäßr. Kalilauge und C_2H_5I oder aus dem Bleisalz des Chinizarins mit C_2H_5I in Benzol (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* **21**, 1167, 1168). — Carminrote Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151^0 (L., J.). Ziemlich schwer löslich in Alkalien mit rotvioletter Farbe; löslich in heißem Barytwasser (Unterschied von Chinizarin) (L., J.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rosenroter Farbe und unter Fluorescenz (L., J.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: L., *B.* **21**, 2527; KRÜSS, *Ph. Ch.* **18**, 561.

1.4-Diäthoxy-anthrachinon, Chinizarindiäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Gelbe Nadeln. F: 176—177^0 (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* **21**, 1169). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: L., *B.* **21**, 2527.

1-Methoxy-4-phenoxy-anthrachinon, Chinizarinmethylphenyläther $C_{21}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Nitro-1-methoxy-anthrachinon und Phenolkalium bei 110—120^0 (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 241; *C.* **1905** I, 1517). — Gelbe Krystalle (aus Pyridin). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe; die Lösung zeigt ein aus 2 Streifen in Grün und Gelb bestehendes Absorptionsspektrum. — Gibt beim Verschmelzen mit p-Toluidin 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon.

1.4-Diacetoxy-anthrachinon, Chinizarindiacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von 1.4-Diacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1032) mit Chromsäure in Eisessig (HASLINGER, *B.* **39**, 3537). Durch Kochen von 1.4.9-Triacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1139) mit Chromsäure in Eisessig (PLEUS, *B.* **35**, 2924). Durch Acetylieren von Chinizarin (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **8**, 1647). — Orangegelbe Nadeln oder citronengelbe Prismen (aus Eisessig). F: 200^0 (L., G.). — Wird von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu Chinizarin verseift (P.; H.).

2-Chlor-1.4-dioxy-anthrachinon, 2-Chlor-chinizarin $C_{14}H_7O_4Cl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(OH)_2$. *B.* Man behandelt Chinizarin in Eisessig mit Chlor und wäscht das Reaktionsprodukt mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 114199; *Frdl.* **6**, 366). — Ähnelt in seinen Eigenschaften dem 2-Brom-chinizarin.

5-Chlor-1.4-dioxy-anthrachinon, 5-Chlor-chinizarin $C_{14}H_7O_4Cl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 3-Chlor-phthalsäure mit Hydrochinon durch Schwefelsäure bei 155—160^0 (Höchster Farbw., D. R. P. 172105; *Frdl.* **8**, 276; *C.* **1906** II, 478). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 240^0.

6.7-Dichlor-1.4-dioxy-anthrachinon, 6.7-Dichlor-chinizarin $C_{14}H_6O_4Cl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 4.5-Dichlor-phthalsäure mit Hydrochinon durch konz. Schwefelsäure bei 155—160^0 (H. F., D. R. P. 172105; *Frdl.* **8**, 276; *C.* **1906** II, 478). — Braunrote Blättchen (aus Eisessig). F: 255^0. Löst sich in Natronlauge mit blauer Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaustichigroter Farbe. Auf Zusatz von Borsäure zeigt die schwefelsaure Lösung gelbe Fluorescenz.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches fanden SCHOLL, SCHWINGER, DISCHENDORFER (*B.* **52**, 2256), daß diese Verbindung kein chemisches Individuum gewesen ist.

2-Brom-1.4-dioxy-anthrachinon, 2-Brom-chinizarin $C_{14}H_7O_4Br$ = $C_6H_4(CO)_2C_6HBr(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Bromdämpfen auf Chinizarin; man digeriert das Reaktionsprodukt mit Wasser unter Zusatz von etwas Disulfit (BAYER & Co., D. R. P. 114199; *Frdl.* **6**, 366; *C.* **1900** II, 884). Durch 12-stdg. Kochen von 1 Tl. Chinizarin mit dem 25-fachen Gewicht Eisessig und 3 Tln. Brom (LIEBERMANN, RIIBER, *B.* **33**, 1658). — Rotes Krystallpulver. Braunrote, metallglänzende Blättchen oder Nadeln (aus Pyridin oder Nitrobenzol). Sublimiert bei 300° im Vakuum in rubinroten Nadeln und Blättchen (L., R.). Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in warmem Nitrobenzol und Pyridin (BAY. & Co.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot (auf Zusatz von Borsäure violett) (BAY. & Co.). Löst sich in Ätzalkalien mit blauer bis blauvioletter Farbe; fällt aus der Lösung in heißer Soda beim Erkalten wieder aus (L., R.). — Beim Schmelzen mit Natron entsteht Purpurin (BAY. & Co.). Bei der Einw. von primären aromatischen Aminen wird zunächst das Bromatom und bei energischerer Einw. auch eine Hydroxylgruppe durch Arylaminreste ersetzt (BAY. & Co.). Bromchinizarin gibt beim Erhitzen mit einer wäßr. Lösung von sulfanilsaurem Natrium in Gegenwart von Borsäure unter Druck auf 200° einer Sulfoanilinoverbindung, die chromgebeizte Wolle violettblau färbt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 151018; *Frdl.* **7**, 216; *C.* **1904** I, 1382).

Bromchinizarindibromid $C_{14}H_7O_4Br_3$. *B.* Man läßt 40 Tle. Brom auf Chinizarin zunächst in der Kälte, dann 12 Stdn. bei 40—50° einwirken (LIEBERMANN, RIIBER, *B.* **33**, 1663). — Rotbraune krystallinische Masse (aus CS_2 + Ligroin). Zersetzt sich bei 210° unter Entwicklung von Brom und wenig HBr. Löslich in Eisessig, Benzol und Brom. Gibt durch Kochen mit Alkali eine blauviolette Lösung.

2.3-Dibrom-1.4-dioxy-anthrachinon, 2.3-Dibrom-chinizarin $C_{14}H_6O_4Br_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6Br_2(OH)_2$. *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von Chinizarin mit dem 6-fachen Gewicht trockenen Broms auf 100°; die aus dem abgekühlten Rohrinhalt sich ausscheidenden tiefroten Krystalle (Bromadditionsprodukt?) verwittern schnell und lassen Dibromchinizarin zurück (L., R., *B.* **33**, 1658). Aus 2-Brom-chinizarin durch Behandlung mit Brom (L., R.). — Sublimiert im Vakuum bei 350° in roten Nadeln. Schwer löslich. In Ätzalkalien mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich.

5-Nitro-1.4-dioxy-anthrachinon, 5-Nitro-chinizarin $C_{14}H_7O_6N$ = $O_2N\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure + Natriumnitrit in Gegenwart von Borsäure bei 200° (BAYER & Co., D. R. P. 90041; *Frdl.* **4**, 301). — Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 244—245°. Lösung in Natronlauge blau, in konz. Schwefelsäure rosa, auf Zusatz von Borsäure gelbrote Fluorescenz. — Gibt bei 100° mit primären aromatischen Aminen durch Austausch der Nitrogruppe gegen Aminreste Farbstoffe (B. & Co., D. R. P. 116867; *Frdl.* **6** 367; *C.* **1901** I, 153).

4. ***1.5-Dioxy-anthrachinon, Anthrarufin*** $C_{14}H_8O_4$ = $HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. LIEBERMANN, DEHNST, *B.* **12**, 1292. — *B.* Neben Anthraflavinsäure (S. **463**) und Metabenzdioxyanthrachinon (S. **457**) beim Erhitzen von m-Oxy-benzoesäure mit Schwefelsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **11**, 1176; OFFERMANN, *A.* **280**, 8). Man oxydiert das 1.5-Diacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1032) mit CrO_3 und Essigsäure zu Anthrarufindiacetat und verseift dieses durch Kochen mit Alkalilauge (LIEBERMANN, BOECK, *B.* **11**, 1616). Entsteht als Hauptprodukt in Form eines Schwefelsäureesters, wenn 50 Tle. Anthrachinon und 20 Tle. Borsäure mit 1000 Tln. rauchender Schwefelsäure (von 80% SO_3) 36 Stdn. unter Druck auf 100° erhitzt werden; man verseift den Ester durch heiße verd. Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 101220; *Frdl.* **5**, 263; *C.* **1899** I, 959). Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon durch Erhitzen mit Ätzkalk und Wasser auf 190—200° (BAY. & Co., D. R. P. 158891; *Frdl.* **8**, 253; *C.* **1905** I, 842). Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon durch Erhitzen mit Pyridin auf 180—200° (BAY. & Co., D. R. P. 145238; *Frdl.* **7**, 188; *C.* **1903** II, 1099). Durch nicht zu langes Behandeln von Erythrooxyanthrachinon mit überschüssiger, hochprozentiger, rauchender Schwefelsäure bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur und Lösen der Schmelze in Alkali oder Erhitzen der Schmelze mit Säuren (BAY. & Co., D. R. P. 97674; *Frdl.* **5**, 261; *C.* **1898** II, 694). Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfosäure-(1) durch Erhitzen mit Ätzkalk und Wasser auf 190—200° (BAY. & Co., D. R. P. 158891; *Frdl.* **8**, 253; *C.* **1905** I, 842). Beim Schmelzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) mit Kaliumhydroxyd (LIEB., DEHNST, *B.* **12**, 1289). Beim Erhitzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) mit 1—2 Tln. Ätzkalk und 10—20 Tln. Wasser auf 180—200° (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 69; BAY. & Co., D. R. P. 170108; *C.* **1906** II, 471). Statt des Ätzkalkes können auch andere Erdalkalien (Baryt), sowie Gemische von Erdalkalien und Ätzalkalien verwendet werden (BAY. & Co., D. R. P. 170108; *C.* **1906** II, 471). Beim Erhitzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) mit Alkalicarbonaten in wäßr. Lösung auf 190—200°, neben 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (BAY. & Co., D. R. P. 197649; *Frdl.* **9**, 679; *C.* **1908** I, 1749). Durch Behandeln von 1.5-Diamino-anthrachinon in verd. Schwefelsäure mit Kaliumnitrit und längeres **Kochen**

der erhaltenen Lösung (ROEMER, *B.* **16**, 369). Aus 1.5-Diamino-anthrachinon in konz. Schwefelsäure durch Behandeln mit 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und Erwärmen auf 90—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 97688; *Frdl.* **5**, 273; *C.* **1898** II, 696). Aus 1.5-Dioxy-4.8-dihydrazino-anthrachinon-N.N'-disulfonsäure $C_{14}H_4O_2(OH)_2(NH\cdot NH\cdot SO_3H)_2$ beim Erwärmen mit Alkalien (BAY. & Co., D. R. P. 163447; *Frdl.* **8**, 301; *C.* **1905** II, 1301).

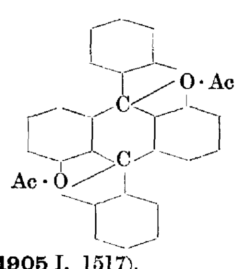
Gezähnte, hellgelbe Blätter (aus Eisessig) (LIEBERMANN, BOECK, *B.* **11**, 1616). F: 280°. (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **11**, 1177). Sublimiert leicht in hellgelben, glänzenden, gezackten Blättern (LIFSCHÜTZ, *B.* **17**, 896). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig und Alkohol, ziemlich reichlich löslich in Benzol, weniger in CS_2 und Äther (SCHU., R.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carmoisinroter bis kirschroter Farbe und kermesfarbener Fluorescenz; selbst verdünnteste Lösungen (1 : 10000000) sind noch deutlich carmoisinrot gefärbt; nur sehr verdünnte Lösungen zeigen zwei starke Absorptionsbänder und ein drittes, schwächeres (SCHU., R., *B.* **11**, 1177; R., *B.* **16**, 370). Fast unlöslich in Ammoniak und Soda (SCHU., R.), leicht löslich in Kalilauge mit rötlichgelber Farbe (LIEB., BOECK, *B.* **11**, 1617; R., *B.* **16**, 370). Calcium- und Bariumsalz sind carmoisinrot und unlöslich (SCHU., R.). Beizfärbevermögen: SCHU., R.; LIEB., v. KOSTANECKI, *A.* **240**, 246; v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** I, 207; MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1353. — Anthrarufin liefert beim Schmelzen mit Kali Oxyanthrarufin (1.2.5-Trioxy-anthrachinon) (SCHU., R.; LIEBERMANN, BOECK, *B.* **11**, 1617; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 195028; *Frdl.* **8**, 1361; *C.* **1908** I, 1223; GRAEBE, *A.* **349**, 205). Oxyanthrarufin entsteht auch beim Erhitzen von Anthrarufin mit Natronlauge von 45° Bé und Natronsalpeter auf 180—185° unter Druck H. F., D. R. P. 195028; *Frdl.* **8**, 1361; *C.* **1908** I, 1223; GR., *A.* **349**, 215). Anthrarufin liefert in Benzollösung mit Jodwasserstoff ein Hydrojodid (LIEB., GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3343). Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor je nach den Bedingungen 1.5-Dioxy-9.10-dihydro-anthranol-(9) (Bd. VI, S. 1139) und 1.5-Dioxy-anthranol-(9) (S. 330) (PLEUS, *B.* **35**, 2927). Chlorierung des Anthrarufins in verd. Schwefelsäure (Kp: 140°) durch Kaliumchlorat und Kochsalz: WEDEKIND & Co., D. R. P. 167743; *Frdl.* **8**, 273; *C.* **1906** I, 1071, in siedendem Eisessig mit Chlorgas: BAY. & Co., D. R. P. 127699; *Frdl.* **6**, 328; *C.* **1902** I, 338. Bromierung des Anthrarufins in siedendem Eisessig durch Kaliumbromat und Bromwasserstoffsäure: BAY. & Co., D. R. P. 127699; *Frdl.* **6**, 328; *C.* **1902** I, 338. Anthrarufin gibt in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 10—15° 4.8-Dinitro-anthrarufin (R. E. SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2940; BAY. & Co., D. R. P. 89090; *Frdl.* **4**, 314). Liefert beim Kochen mit rauchender Salpetersäure 2.4.6.8-Tetranitro-anthrarufin (LIEB., *B.* **12**, 188). Wird beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure von 20—25% Anhydridgehalt auf 100—120° zunächst in Anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (BAY. & Co., D. R. P. 96364; *Frdl.* **5**, 246) und dann in Anthrarufin-tetrasulfonsäure-(2.4.6.8) übergeführt (BAY. & Co., D. R. P. 141296; *Frdl.* **7**, 195; *C.* **1903** I, 1163; vgl. D. R. P. 142154; *Frdl.* **7**, 209; *C.* **1903** II, 83). Das Kaliumsalz des Anthrarufins gibt mit äthylschwefelsaurem Kalium bei 200° hauptsächlich Anthrarufinmonoäthyläther, mit Äthyljodid bei 170—180° zu etwa gleichen Teilen Anthrarufinmonoäthyläther und -diäthyläther (PLEUS, *B.* **35**, 2929). Verwendung des Anthrarufins zur Darstellung von Alizarinsaphirol B (1.5-Dioxy-4.8-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), Syst. No. 1928): BAY. & Co., D. R. P. 96364; *Frdl.* **5**, 246; *Schultz, Tab.* No. 858.

1.5-Dimethoxy-anthrachinon, Anthrarufindimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon durch Behandlung mit methylalkoholischem Natron (Höchster Farbw., D. R. P. 77818, 167699; *Frdl.* **4**, 304; **8**, 266; *C.* **1906** I, 1070). Beim Kochen des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) mit Methylalkohol und 30%iger Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 156762; *Frdl.* **8**, 240; *C.* **1905** I, 313). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol) (B. & Co.); gelbe Nadeln (aus Eisessig) (H. F., D. R. P. 167699). F: 236°; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rhodaminrot (H. F., D. R. P. 167699). Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: H. F., D. R. P. 130458; *Frdl.* **6**, 386; *C.* **1902** I, 1084.

1-Oxy-5-äthoxy-anthrachinon, Anthrarufinmonoäthyläther $C_{16}H_{12}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Anthrarufinkalium mit äthylschwefelsaurem Kalium auf 200°, neben etwas Anthrarufindiäthyläther (PLEUS, *B.* **35**, 2929). — Gelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 163—164°.

1.5-Diäthoxy-anthrachinon, Anthrarufindiäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthrarufinkalium und C_2H_5I bei 170—180°, neben etwa der gleichen Menge Anthrarufinmonoäthyläther (PLEUS, *B.* **35**, 2939). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 178°.

1.5-Diphenoxy-anthrachinon, Anthrarufindiphenyläther $C_{26}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon und Phenolkalium auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 241; *C.* **1905** I, 1517). Aus dem Natriumsalz



der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) durch Erhitzen mit Phenolkalium auf 140—180° (B. & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 241; *C.* **1905** I, 1517). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Nitrobenzol). F: 215°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B. & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 241; *C.* **1905** I, 1517). — Wird beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 50—55° bezw. 70—75° in Sulfonsäuren übergeführt (B. & Co., D. R. P. 164129; *Frdl.* **8**, 248; *C.* **1905** II, 1476). Gibt bei der Einw. von Phosphorsäure allein oder im Gemisch mit Schwefelsäure Coerbioxoniumsalze von nebenstehender Formel (Syst. No. 2731) (Decker, v. Fellenberg, Ferrario, *A.* **356**, 330). Gibt mit Methylamin 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 241; *C.* **1905** I, 1517).

1.5-Di-o-kresoxy-anthrachinon, Anthrarufin-di-o-tolyläther $C_{28}H_{20}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Kresol, alkoh. Kali und 1.5-Dinitro-anthrachinon bei 80—100° (Bayer & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 241; *C.* **1905** I, 1517). — Gelbe Blättchen (aus Essigester). F: 190°. Ziemlich leicht löslich in organischen Solvenzien. — Gibt mit Methylamin 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon.

1.5-Di-p-kresoxy-anthrachinon, Anthrarufin-di-p-tolyläther $C_{28}H_{20}O_4 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von p-Kresol, alkoh. Natron und 1.5-Dinitro-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 241; *C.* **1905** I, 1517). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 223—225°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

1.5-Di-β-naphthoxy-anthrachinon, Anthrarufin-di-β-naphthyläther $C_{34}H_{20}O_4 = C_{10}H_7\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus β-Naphthol, alkoh. Kali und 1.5-Dinitro-anthrachinon bei 105° (B. & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 241; *C.* **1905** I, 1517). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 243—245°. Ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Methylamin 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon.

1-Äthoxy-5-acetoxy-anthrachinon, Anthrarufin-methyläther-acetat $C_{18}H_{14}O_5 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Gelbliche Blättchen. F: 172—173° (Pleus, *B.* **35**, 2930).

1.5-Diacetoxy-anthrachinon, Anthrarufindiacetat $C_{18}H_{12}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.5.9-Triacetoxy-anthracen-dihydrid-(9.10) durch Chromsäure in Eisessig (Pleus, *B.* **35**, 2928). Aus 1.5.9-Triacetoxy-anthracen durch Chromsäure in Eisessig (P.). Aus Anthrarufin und Essigsäureanhydrid bei 200° (Schunck, Roemer, *B.* **11**, 1179). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 244—245°; sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig (Sch., R.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe unter Verseifung zu Anthrarufin (Sch., R.; P.).

4-Chlor-1.5-dioxy-anthrachinon, 4-Chlor-anthrarufin $C_{14}H_7O_4Cl = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2Cl\cdot OH$. *B.* Man erwärmt Anthrarufin mit einem Gemisch von 100 Tln. Wasser und 150 Tln. Schwefelsäure von 60° Bé auf 140° und trägt eine wäßr. Lösung von 1 Tl. Kaliumchlorat und 5 Tln. Kochsalz ein (Wedekind & Co., D. R. P. 167743; *Frdl.* **8**, 273; *C.* **1906** I, 1071). — Gelborange. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und geringer Fluorescenz. — Gibt mit aromatischen Aminen blaue Farbstoffe.

4.8-Dichlor-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Dichlor-anthrarufin $C_{14}H_6O_4Cl_2 = HO\cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_2Cl\cdot OH$. *B.* Aus Anthrarufin in siedendem Eisessig durch Einleiten von Chlor (Bayer & Co., D. R. P. 127699; *Frdl.* **6**, 328; *C.* **1902** I, 338). Man erwärmt Anthrarufin mit einem Gemisch von 100 Tln. Wasser und 150 Tln. Schwefelsäure von 60° Bé auf 140° und trägt eine wäßr. Lösung von 2 Tln. Kaliumchlorat und 7 Tln. Kochsalz ein (Wedekind & Co., D. R. P. 167743; *Frdl* **8**, 278; *C.* **1906** I, 1071). — Krystalle von metallisch rötlichem Glanz (aus Nitrobenzol). Ziemlich schwer löslich in Eisessig, sehr wenig in Alkohol, Benzol, Pyridin, unlöslich in Ligroin; löst sich in Natronlauge mit rötlich gelber Farbe (B. & Co.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaustichig-roter Farbe (B. & Co.), in rauchender Schwefelsäure mit intensiver blauer Farbe (W. & Co.). — Liefert mit aromatischen Aminen blaue Farbstoffe (B. & Co.; W. & Co.).

2.6-Dibrom-1.5-dioxy-anthrachinon, 2.6-Dibrom-anthrarufin $C_{14}H_6O_4Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br\cdot OH$. *B.* Beim Eintragen von 1,5 Tln. Brom in eine siedende Lösung des Natriumsalzes der Anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (Bayer & Co., D. R. P. 101806; *Frdl.* **5**, 296; *C.* **1899** I, 1171). — Hellroter krystallinischer Niederschlag. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, leichter in heißem Wasser mit gelber Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe ohne Fluorescenz. Löst sich in Natronlauge mit

roter Farbe. — Gibt mit aromatischen Aminen bei höherer Temperatur hauptsächlich grüne, bei niederer Temperatur blaue Farbstoffe.

4.8-Dibrom-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Dibrom-anthrarufin $C_{14}H_6O_4Br_2 = HO \cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br \cdot OH$. *B.* Man löst Anthrarufin in 50 Tln. siedendem Eisessig, gibt 1,5 Tle. Kaliumbromat hinzu, läßt 2,5 Tle. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) hinzufließen und erwärmt dann noch $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 127699; *Frdl.* **6**, 328; *C.* **1902** I, 338). — Gelbrote Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Eisessig, sehr wenig in Alkohol (B. & Co.). Ist in konz. Schwefelsäure mit etwas blauerer Farbe löslich als Anthrarufin (B. & Co.). Löst sich in verd. Natronlauge mit gelbbrauner Farbe (B. & Co.). — Gibt mit Monoalkylaminen in Gegenwart von Kupfer 4.8-Bis-alkylamino-anthrarufine (Höchster Farbw., D. R. P. 185546; *Frdl.* **9**, 711; *C.* **1907** II, 862). Liefert mit primären aromatischen Aminen blaue Farbstoffe (B. & Co.).

4.8-Dinitro-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Dinitro-anthrarufin $C_{14}H_6O_8N_2 = HO \cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus Anthrarufin in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 10—15° (R. E. SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* **29**, 2940; BAYER & Co., D. R. P. 89090; *Frdl.* **4**, 314). Man erwärmt Anthrarufin in Schwefelsäure von 66° Bé mit Borsäure auf 50°, gibt zu der auf 10—15° abgekühlten Lösung eine 2 Molekülen Salpetersäure entsprechende Menge Nitriersäure und gießt nach mehrstündigem Rühren in Wasser (B. & Co., D. R. P. 163042; *Frdl.* **8**, 268; *C.* **1905** II, 1062). Entsteht, wenn man Anthrarufindiphenyläther mit Schwefelsäure von 66° Bé bei 70—75° sulfuriert, die Sulfonsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 10—15° nitriert, die Nitrosulfonsäure als Kaliumsalz isoliert und dieses durch Erwärmen mit Alkalien verseift (B. & Co., D. R. P. 170728; *Frdl.* **8**, 250; *C.* **1906** II, 474). Der 4.8-Dinitro-anthrarufin-bis-[2.4-dinitro-phenyläther] entsteht, wenn man zu einer Lösung von Anthrarufindiphenyläther in Schwefelsäuremonohydrat Salpeterschwefelsäure (1 : 1) bei 0—5° gibt; man verseift den Äther mit Alkalien (B. & Co., D. R. P. 170728; *Frdl.* **8**, 250; *C.* **1906** II, 474). — Gelber krystallinischer Niederschlag (R. E. SCH., G.). — Gibt in Eisessig mit $SnCl_2$ und Salzsäure auf dem Wasserbade 4.8-Diamino-anthrarufin (R. E. SCH., G.). Liefert beim Erwärmen mit Natriumdisulfit- oder Natriumsulfitlösung 1.5-Dioxy-4.8-diamino-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (B. & Co., D. R. P. 103395; *Frdl.* **5**, 252; *C.* **1899** II, 549). Durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure entsteht bei Wasserbadtemperatur Nitrotrioxyanthrachinon, bei höherer Temperatur 1.4.5.8-Tetraoxyanthrachinon (B. & Co., D. R. P. 125579; *Frdl.* **6**, 335; *C.* **1901** II, 1188). Durch Erhitzen mit p-Toluidin entsteht 1.5-Dioxy-4.8-di-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 89090; *Frdl.* **4**, 314).

Dimethyläther $C_{16}H_{10}O_8N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Anthrarufindimethyläther mit Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 205881; *Frdl.* **9**, 716; *C.* **1909** I, 881). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol); in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löslich; unlöslich in konz. Salpetersäure und Alkalien (B. & Co., D. R. P. 205881; *Frdl.* **9**, 716; *C.* **1909** I, 881). — Gibt beim Erwärmen mit Natriumdisulfitlösung 1.5-Dimethoxy-4.8-diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1928) (B. & Co., D. R. P. 152013; *Frdl.* **7**, 200; *C.* **1904** II, 378). Liefert mit Phenolkalium bei 100—120° 1.5-Dimethoxy-4.8-diphenoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 241; *C.* **1905** I, 1517). Gibt mit Methylamin in Pyridinlösung bei Wasserbadtemperatur 4.8-Dinitro-1.5-bis-methylamino-anthrachinon, bei 170—180° 8-Nitro-1.4.5-tris-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 144634; *Frdl.* **7**, 201; *C.* **1903** II, 750). Geht beim Erhitzen mit Anilin und Borsäure auf 160—170° in 1.4.5.8-Tetraanilino-anthrachinon über (B. & Co., D. R. P. 205881). Gibt beim Erwärmen mit p-Toluidin auf 160—170° 4-Nitro-1-oxy-5.8-di-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 205881).

Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{26}H_{10}O_{16}N_6 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Nitrieren des Anthrarufindiphenyläthers in Schwefelsäuremonohydrat mit Salpeterschwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 170728; *Frdl.* **8**, 250; *C.* **1906** II, 474). — Graue Nadeln (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in Schwefelsäure; löst sich in heißer Borschwefelsäure blauviolett. — Beim Verseifen mit Alkalien entstehen 4.8-Dinitro-anthrarufin und 2.4-Dinitro-phenol.

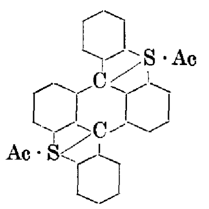
2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dioxy-anthrachinon, 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-anthrarufin $C_{14}H_4O_8N_2Br_2 = HO \cdot C_6HBr(NO_2)(CO)_2C_6HBr(NO_2) \cdot OH$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) in Wasser mit 0,8 Tln. Brom bei 60—80° (B. & Co., D. R. P. 102532; *Frdl.* **5**, 256; *C.* **1899** I, 1332). — Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol mit roter, in Eisessig und konz. Schwefelsäure mit gelber, in verd. Natronlauge mit gelbroter Farbe (B. & Co., D. R. P. 102532). Gibt beim Erwärmen mit Natriumdisulfitlösung auf dem Wasserbade ein unbeständiges, in Wasser mit gelbbrauner Farbe lösliches Produkt, das bei längerer Einw. von Alkalisulfit oder bei

kurzem Erwärmen mit Alkalien in 4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) übergeht (B. & Co., D. R. P. 163647; *Frdl.* **8**, 310; *C.* **1905** II, 1761).

2.4.6.8-Tetranitro-1.5-dioxy-anthrachinon, 2.4.6.8-Tetranitro-anthrarufin $C_{14}H_4O_{12}N_4 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw. D. R. P. 183332; *Frdl.* **8**, 271; *C.* **1907** II, 765). — *B.* Durch Kochen von Anthrarufin mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *B.* **12**, 188). — Gelbe Blättchen (aus rauchender Salpetersäure). Läßt sich zu 2.4.6.8-Tetraamino-anthrarufin reduzieren (H. F.). — $Na_2C_{14}H_2O_{12}N_4 + 4H_2O$. Dunkelgrüne, cantharidenglänzende Nadeln (L.). — $K_2C_{14}H_2O_{12}N_4 + H_2O$. Braune, metallglänzende, schwer lösliche Säulen (L.). — $MgC_{14}H_2O_{12}N_4 + 6H_2O$. Grüne, metallglänzende, schwer lösliche Nadeln (L.).

1.5-Disulfhydryl-anthrachinon $C_{14}H_8O_2S_2 = HS \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SH$. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) mit einer wäßr. Lösung von Schwefelnatrium (BAYER & Co., D. R. P. 212857; *Frdl.* **9**, 704; *C.* **1909** II, 774). — Natriumsalz. Dunkelbraune Nadeln. Löst sich in Alkalien mit rotbrauner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit roter.

1.5-Bis-phenylthio-anthrachinon $C_{26}H_{16}O_2S_2 = C_6H_5 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon, Thiophenol und alkoh. Kali (BAYER & Co., D. R. P. 116951; *Frdl.* **6**, 425; *C.* **1901** I, 210; DECKER, v. FELLENBERG, WÜRSCH, *A.* **356**, 334). — Orangerote Tafeln (aus Xylol). F: 247°; löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (B. & Co.). — Gibt beim Erhitzen mit einer 90% H_2SO_4 enthaltenden Schwefelsäure auf 200° oder besser mit Phosphorsäure auf 200° Coerbithioniumsalze von nebenstehender Formel (Syst. No. 2731) (D., v. F., W.).



1.5-Bis-p-tolylthio-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_2S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus Thio-p-kresol, 1.5-Dinitro-anthrachinon und alkoh. Kali (DECKER, v. FELLENBERG, WÜRSCH, *A.* **356**, 337). — Rotbraune Krystalle (aus Xylol). F: 249°. — Gibt beim Erhitzen mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Phosphorsäure auf 200° Dimethylcoerbithioniumsalze (Syst. No. 2731).

5. ***1.6-Dioxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Entsteht neben 1.7-Dioxy-anthrachinon, wenn man Anthrachinon oder das Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von $HgSO_4$ sulfuriert und das hierbei erhältliche Gemisch von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.6) und Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7) mit Kalkmilch unter Druck erhitzt (WEDEKIND & Co., D. R. P. 202398; *Frdl.* **9**, 671; *C.* **1908** II, 1476). Man führt 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Kochen mit methylalkoholischem Natron in das Natriumsalz der 1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) über, erhitzt dieses zur Abspaltung der Methylgruppe mit Schwefelsäure von 60° Bé auf 120° und erhitzt das durch Kochsalzlösung abgeschiedene Natriumsalz der 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) mit Kalkmilch unter Druck (Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *Frdl.* **7**, 189; *C.* **1903** II, 1037; FROBENIUS, HEPP, *B.* **40**, 1048). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 271—272° (FR., HEPP), 276° (W. & Co., D. R. P. 202398). Ziemlich löslich in Alkohol und Benzol mit gelber Farbe (FR., HEPP). Leicht löslich in Soda, Ammoniak und verd. Alkalien mit gelbroter Farbe; das Barium- und das Calciumsalz sind auch in der Wärme fast unlöslich (FR., HEPP). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe (Höchst. Farbw.; FR., HEPP). — Gibt beim Erhitzen mit Kalisalpeter und Natronlauge auf 175° unter Druck Flavopurpurin (FR., HEPP).

1.6-Dimethoxy-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.6-Dinitro-anthrachinon mit methylalkoholischem Natron (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *Frdl.* **8**, 266; *C.* **1906** I, 1070). — Gelbliche Blättchen (aus Methylalkohol). F: 185°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

1.6-Diacetoxy-anthrachinon $C_{18}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Acetylieren von 1.6-Dioxy-anthrachinon (FROBENIUS, HEPP, *B.* **40**, 1049). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 205—206° (FR., HEPP), 204—205° (WEDEKIND & Co., D. R. P. 202398; *Frdl.* **9**, 671; *C.* **1908** II, 1476).

6. ***1.7-Dioxy-anthrachinon, Metabenzdioxyanthrachinon*** $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Neben Anthrarufin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **11**, 1176) und Anthraflavinsäure beim Erhitzen von m-Oxy-benzoesäure mit wasserhaltiger Schwefelsäure (9 Tle. Schwefelsäure + 1 Tl. Wasser) auf 180—200° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 1225; **11**, 969; OFFERMANN, *A.* **280**, 8; vgl. BARTH, SENHOFER, *A.* **170**, 101; ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **29**, 401; *B.* **9**, 946). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man das Kaliumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit rauchender Schwefelsäure sulfuriert und das erhaltene Gemisch von

Sulfonsäuren mit Kalkmilch unter Druck erhitzt (WEDEKIND & Co., D. R. P. 170329; *Frdl.* **8**, 233; *C.* **1906** I, 1719). Man sulfuriert Anthrachinon oder das Natriumsalz der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit rauchender Schwefelsäure von 40% SO_3 bei Gegenwart von Mercurisulfat; die hierbei als Hauptprodukt gebildete Anthrachinon-disulfonsäure-(1.7) wird durch Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck in 1.7-Dioxy-anthrachinon verwandelt (ILJINSKY, *B.* **36**, 4198; W. & Co., D. R. P. 202398; *Frdl.* **9**, 671; *C.* **1908** II, 1476). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig) (SCH., R., *B.* **11**, 971). F: 291—293° (SCH., R., *B.* **10**, 1227; *B.* **11**, 971), 292—293° (W. & Co., D. R. P. 202398). Sublimiert unter geringer Verkohlung in gelben glänzenden Nadeln (SCH., R., *B.* **11**, 971; LIFSCHÜTZ, *B.* **17**, 897). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, löslich in $CHCl_3$, Äther, Benzol, unlöslich in CS_2 (SCH., R., *B.* **11**, 971). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe (SCH., R., *B.* **11**, 971). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2330. Löst sich in verd. Alkalilaugen und Ammoniak mit gelber Farbe (SCH., R., *B.* **11**, 971; O., *A.* **280**, 9), ebenso in Sodalösung (SCH., R., *B.* **11**, 971). Gibt mit konz. Natronlauge ein hierin unlösliches, in orangeroten Nadeln krystallisierendes Natriumsalz (O., *A.* **280**, 9). Frisch gefälltes Metabenzdioxyanthrachinon löst sich in heißem Barytwasser mit rotgelber Farbe; beim Erkalten krystallisieren rote, wasserhaltige Nadeln, die bei gelindem Erwärmen wasserfrei werden und dann unlöslich sind (SCH., R., *B.* **11**, 971). Fast unlöslich in Kalkwasser (SCH., R., *B.* **11**, 971). Beizfärbevermögen: SCHUNCK, ROEMER, *B.* **11**, 971; MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1353. — Gibt beim Eindampfen mit wäßr. Alkalilösung auf dem Sandbade (SCH., R., *B.* **11**, 972), oder beim Erhitzen mit Natronkali auf 190° Anthrapurpurin (1.2.7-Trioxy-anthrachinon) (O., *A.* **280**, 14). Gibt mit Hypochlorit in alkal. Lösung das 2 oder 3 oder 6-Chlor-1.7-dioxyanthrachinon (WEDEKIND & Co., D. R. P. 153194; *Frdl.* **7**, 169; *C.* **1904** II, 575). Durch Behandeln der durch sukzessives Sulfurieren und Nitrieren von 1.7-Dioxy-anthrachinon entstehenden Dinitrodioxyanthrachinondisulfonsäure in saurer oder alkal. Lösung mit Reduktionsmitteln entsteht ein violetter Farbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 104317; *C.* **1899** II, 924).

1.7-Dimethoxy-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1.7-Dinitro-anthrachinon mit methylalkoholischem Natron (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *Frdl.* **8**, 266; *C.* **1906** I, 1070). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 191°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

1.7-Diacetoxy-anthrachinon $C_{18}H_{12}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Metabenzdioxyanthrachinon und Essigsäureanhydrid bei 160—180° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **11**, 972). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 199° (SCH., R.), 198—199° (WEDEKIND & Co., D. R. P. 202398; *Frdl.* **9**, 671; *C.* **1908** II, 1476).

2 oder 3 oder 6-Chlor-1.7-dioxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_4Cl = C_{14}H_5O_2Cl(OH)_2$. *B.* Aus 1.7-Dioxy-anthrachinon in heißer Sodalösung durch Natriumhypochlorit (WEDEKIND & Co., D. R. P. 153194; *Frdl.* **7**, 169; *C.* **1904** II, 575). — Gelbe Flocken. In Alkohol und Eisessig leicht löslich, ziemlich leicht in Äther und Essigester, schwer in Benzol; unlöslich in überschüssiger Kalkmilch. Schmilzt unter Zersetzung und teilweiser Sublimation.

7. ***1.8-Dioxy-anthrachinon, Chrysazin*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$. *B.* Man oxydiert Chrysazoldiacetat (Bd. VI, S. 1033) mit CrO_3 und Essigsäure zu Chrysazindiacetat und verseift dieses durch Kochen mit Kalilauge (LIEBERMANN, *B.* **12**, 186). Aus 1.8-Dinitro-anthrachinon durch Erhitzen mit Ätzkalk und Wasser auf 190—200° (BAYER & Co., D. R. P. 158891; *Frdl.* **8**, 253; *C.* **1905** I, 842). Aus 1.8-Dinitro-anthrachinon beim Kochen mit Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 145238; *Frdl.* **7**, 188; *C.* **1903** II, 1099). Aus dem Kaliumsalz der 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) durch Erhitzen mit Ätzkalk und Wasser auf 190—200° (B. & Co., D. R. P. 158891; *Frdl.* **8**, 253; *C.* **1905** I, 842). Beim Schmelzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) mit Kali (LIEB., DEHNST, *B.* **12**, 1289). Beim Erhitzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) mit 1—2 Tln. Ätzkalk und 10—20 Tln. Wasser auf 180—200° (R. E. SCHMIDT, *B.* **37**, 69; B. & Co., D. R. P. 170108; *C.* **1906** II, 471). Statt des Ätzkalks können auch andere Erdalkalien (Baryt) oder Gemische von Erdalkalien und Ätzalkalien verwendet werden (B. & Co., D. R. P. 170108). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) mit Natriumcarbonat und Wasser auf 190—200° neben 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(8) (B. & Co., D. R. P. 197649; *Frdl.* **9**, 679; *C.* **1908** I, 1749). Entsteht neben Anthrarufin aus rohem Diaminoanthrachinon in konz. Schwefelsäure durch Behandeln mit 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und Erwärmen auf 90—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 97688; *Frdl.* **5**, 274; *C.* **1898** II, 696). Man behandelt das 2.4.5.7-Tetraamino-chrysazin (Hydrochrysamid; Syst. No. 1879) in konz. Schwefelsäure mit nitrosen Gasen und erwärmt das erhaltene Diazoniumsulfat mit Alkohol auf 60° (LIEB., *A.* **183**, 184). Man oxydiert Tetranitro-aloeemodin (Aloetinsäure) (S. 525) mit Chromsäure in Eisessig; das Oxydationsprodukt gibt bei der Reduktion und dem Ersatz der Aminogruppen durch Wasserstoff mittels der Diazoreaktion Chrysazin (OESTERLE, RIAT, *Ar.* **247**, 416).

Gelbrote Nadeln oder gelbe Blättchen (aus Alkohol); rotbraune glänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 191° (LIEB., *A.* **183**, 186). Mäßig löslich in Alkohol, Äther, $CHCl_3$, Eisessig (LIEB., *A.* **183**, 186). Läßt sich destillieren; das Destillat erstarrt in langen orangefarbenen Nadeln (LIEB., *A.* **183**, 186). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (LIEB., *A.* **183**, 186). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: LIEB., v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2330. Unlöslich in der Kälte in Ammoniak und Alkalicarbonaten, leicht löslich in kaustischen Alkalien mit gelbroter Farbe, die Lösungen geben mit Calcium- und Bariumsalzen rote Niederschläge (LIEB., *A.* **183**, 186). Beizfärbevermögen: LIEB., *A.* **183**, 186; LIEB., v. KOSTANECKI, *A.* **240**, 246; v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** I, 207; **1905** I, 1515; MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1353. — Chrysazin gibt beim Erhitzen mit Ätzkali Oxychrysazin (1.2.8-Trioxy-anthrachinon) (LIEB., *A.* **183**, 191; vgl. Höchster Farbwerke, D. R. P. 195028; *Frdl.* **8**, 1361; *C.* **1908** I, 1223; GRAEBE, *A.* **349**, 219); hält man die Temperatur der Schmelze längere Zeit einige Grade unter der Bildungstemperatur des Oxychrysazins, so erhält man neben Oxychrysazin reichliche Mengen Salicylsäure und m-Oxy-benzoesäure (LIEB., DEHNST, *B.* **12**, 1290, 1292; vgl. auch H. F., D. R. P. 195028). Oxychrysazin entsteht auch beim Erhitzen von Chrysazin mit Natronlauge von 45° Bé und Natronsalpeter auf 180—185° (H. F., D.R.P. 195028). Liefert mit rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt bei 25—35° in Gegenwart von Borsäure 1.4.5-Trioxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 161026; *Frdl.* **8**, 256; *C.* **1905** II, 182). 1.4.5-Trioxy-anthrachinon entsteht auch beim Erhitzen von Chrysazin mit Schwefelsäure von 66° Bé in Gegenwart von Borsäure und etwas Quecksilberoxyd auf 180—200° (B. & Co., D. R. P. 162035; *Frdl.* **8**, 258; *C.* **1905** II, 864) sowie beim Erhitzen von Chrysazin mit einer Lösung von Natriumnitrit in Schwefelsäure von 66° Bé in Gegenwart von Borsäure auf 170—180° (B. & Co., D. R. P. 163041; *Frdl.* **8**, 257; *C.* **1905** II, 1142). Chrysazin gibt beim Destillieren über erhitzten Zinkstaub Anthracen (LIEB., *A.* **183**, 187). Liefert mit benzolischer Jodwasserstofflösung eine Jod-Jodwasserstoffverbindung des Chrysanthranols (LIEB., GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3343; LIEB., MAMLOCK, *B.* **38**, 1795. Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor zu Chrysanthranol (S. 332) reduziert (SCHROBSDORFF, *B.* **35**, 2930). Chlorierung des Chrysazins: B. & Co., D. R. P. 127699; *Frdl.* **6**, 328; *C.* **1902** I, 338; WEDEKIND & Co., D. R. P. 172300; *Frdl.* **8**, 274; *C.* **1906** II, 478. Bromierung des Chrysazins: B. & Co., D. R. P. 127699; SCHROBSDORFF, *B.* **36**, 2937. Chrysazin gibt in konz. Schwefelsäure mit einer 2 Mol.-Gew. HNO_3 enthaltenden Nitriersäure 4.5-Dinitro-chrysazin (B. & Co., D. R. P. 98638; *Frdl.* **5**, 245; *C.* **1898** II, 949); die Nitrierung verläuft in Gegenwart von Borsäure glatter (B. & Co., D. R. P. 163042; *Frdl.* **8**, 268; *C.* **1905** II, 1062). Chrysazin geht beim Digerieren mit rauchender Salpetersäure in Chrysamminsäure (S. 461) über (LIEB., *A.* **183**, 194). Eine Oxydation zu Phthalsäure tritt auch bei fortgesetzter Einw. von Salpetersäure nicht ein (LIEB., *A.* **183**, 201). Chrysazin gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure von 20—25% Anhydridgehalt auf 110—120° Chrysazin-disulfonsäure-(2.7) (B. & Co., D. R. P. 100136; *Frdl.* **5**, 247; *C.* **1899** I, 655; WÖLBLING, *B.* **36**, 2941) und bei längerer Einwirkung Chrysazin-tetrasulfonsäure-(2.4.5.7) (B. & Co., D. R. P. 141296; *Frdl.* **7**, 195; *C.* **1903** I, 1163; vgl. D. R. P. 142154; *Frdl.* **7**, 209; *C.* **1903** II, 83). Beim Erhitzen von Chrysazin mit Ammoniak auf 145° entsteht 1-Oxy-8-amino-anthrachinon (Chrysazinamid) (SCHROBSDORFF, *B.* **36**, 2937). — $KC_{14}H_7O_4$ (bei 100°). Orangerote Nadeln, die bei 100° unter Wasserverlust violett kupferglänzend werden (WÖLBLING, *B.* **36**, 2941).

1.8-Dimethoxy-anthrachinon, Chrysazindimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.8-Dinitro-anthrachinon durch Behandlung mit methylalkoholischem Natron (Höchster Farbw., D. R. P. 77818; 167699; *Frdl.* **4**, 304; **8**, 266; *C.* **1906** I, 1070). Man kocht das Kaliumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) mit Methylalkohol und Ätznatron (BAYER & Co., D. R. P. 156762; *Frdl.* **8**, 240; *C.* **1905** I, 313). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol) (B. & Co.); orangegelbe Tafeln (aus Benzol); F: 219°; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist safraninrot (H. F., D. R. P. 167699). Gibt in Schwefelsäuremonohydrat mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure den Dimethyläther des 4-Nitro-chrysazins (H. F., D. R. P. 193104; *Frdl.* **9**, 690; *C.* **1908** I, 428). Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen: H. F., D. R. P. 130458; *Frdl.* **6**, 386; *C.* **1902** I, 1084.

1.8-Diphenoxy-anthrachinon, Chrysazindiphenyläther $C_{26}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.8-Dinitro-anthrachinon und Phenolkalium auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 158531; *Frdl.* **8**, 241). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 189—190°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 158531). — Wird in Schwefelsäure von 66° Bé durch Salpetersäure von 42° Bé bei 5—10° in 4.5-Dinitro-chrysazin-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther übergeführt (B. & Co., D.R.P. 170728; *Frdl.* **8**, 250; *C.* **1906** II, 474). Gibt beim Eintragen in konz. Schwefelsäure eine Sulfonsäure (B. & Co., D. R. P. 164129; *Frdl.* **8**, 248; *C.* **1905** II, 1476). Liefert mit Methylamin das 1.8-Bis-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 158531).

1.8-Diacetoxy-anthrachinon, Chrysazindiacetat $C_{18}H_{12}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei der Oxydation von Chrysazoldiacetat (Bd. VI, S. 1033) mit Chromsäure in Eisessig (LIEBERMANN, *B.* **12**, 186). Durch Oxydation des 1.8.9- oder 1.8.10-Triacetoxy-anthracens (Bd. VI, S. 1140) mit Chromsäure in Eisessig (SCHROBSDORFF, *B.* **35**, 2931). Aus Chrysazin und Essigsäureanhydrid bei 170° (LIEB., *A.* **183**, 188). — Gelbe Nadeln oder heller gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 227—232°; schwer löslich in Alkohol und Essigsäure (LIEB., *B.* **12**, 186). — Wird von Alkalien in der Wärme unter Bildung von Chrysazin verseift (LIEB., *A.* **183**, 188).

4.5-Dichlor-1.8-dioxy-anthrachinon, 4.5-Dichlor-chrysazin $C_{14}H_6O_4Cl_2 = HO\cdot C_6H_2Cl(CO)_2C_6H_2Cl\cdot OH$. *B.* Aus Chrysazin in 50%iger Essigsäure bei 100° durch Chlorgas (BAYER & Co., D. R. P. 127699; *Frdl.* **6**, 328; *C.* **1902** I, 338). Aus Chrysazin in verd. Schwefelsäure (1 Tl. Wasser + 1 Tl. Schwefelsäure von 60° Bé) bei 125° durch eine Lösung von Kaliumchlorat und Kochsalz (WEDEKIND & Co., D. R. P. 172300; *Frdl.* **8**, 274; *C.* **1906** II, 478). — Metallisch glänzende Krystalle (aus Nitrobenzol) (B. & Co.); orangefarben (W. & Co.). Sehr wenig löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol (B. & Co.). Löst sich in verd. Natronlauge mit roter Farbe (B. & Co.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaustichiger als die des Chrysazins (B. & Co.).

4.5-Dibrom-1.8-dioxy-anthrachinon, 4.5-Dibrom-chrysazin $C_{14}H_6O_4Br_2 = HO\cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br\cdot OH$. Vgl. darüber BAYER & Co., D. R. P. 127699; *Frdl.* **6**, 328; *C.* **1902** I, 338.

x.x-Dibrom-1.8-dioxy-anthrachinon, x.x-Dibrom-chrysazin $C_{14}H_6O_4Br_2 = C_{14}H_4O_2Br_2(OH)_2$. *B.* Durch 10 Minuten lange Einw. von flüssigem Brom auf Chrysazin (SCHROBSDORFF, *B.* **36**, 2937). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 210—213°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol. Löst sich in verd. Alkalien, sowie in konz. Schwefelsäure mit carmoisinroter Farbe.

2.7.x.x-Tetrabrom-1.8-dioxy-anthrachinon, 2.7.x.x-Tetrabrom-chrysazin $C_{14}H_4O_4Br_4 = C_{14}H_2O_2Br_4(OH)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von Chrysazin mit Brom auf 150° (SCHROBSDORFF, *B.* **36**, 2937). Aus dem Kaliumsalz der Chrysazin-disulfonsäure-(2.7 in siedender wäßr. Lösung durch Brom (WÖLBLING, *B.* **36**, 2942). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 295° (SCH.). Schwer löslich in Eisessig (SCH.), Benzol, Chloroform (W.). Löst sich in sehr verd. Kalilauge mit orangeroter Farbe; aus der Lösung wird durch mehr Alkali ein unlösliches Kaliumsalz ausgeschieden (SCH.).

4-Nitro-1.8-dioxy-anthrachinon, 4-Nitro-chrysazin $C_{14}H_7O_6N = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2)(NO_2)\cdot OH$. *B.* Beim Verseifen des entsprechenden Dimethyläthers (s. u.) mit Schwefelsäure von 60° Bé bei 120—130° (Höchster Farbwerke, D. R. P. 193104; *Frdl.* **9**, 690; *C.* **1908** I, 428). — Orangegelbe Krystalle (aus Chlorbenzol). F: 232—234°. Löslich in Alkali und kohlensauren Alkalien mit roter, in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

Dimethyläther $C_{16}H_{11}O_6N = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure auf Chrysazindimethyläther in Schwefelsäuremonohydrat bei gewöhnlicher Temperatur (H. F., D. R. P. 193104; *Frdl.* **9**, 690; *C.* **1908** I, 428). — Grünstichig gelbe Nadeln (aus Chlorbenzol). F: 232—233°; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe; Lösung in konz. Schwefelsäure orangerot; unlöslich in Alkalien (H. F., D. R. P. 193104). — Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin und Zinnchlorür auf 60—90° 1-Methoxy-5-amino-8-p-toluidino-anthrachinon (H. F., D. R. P. 201905; *Frdl.* **9**, 722; *C.* **1908** II, 1308).

4.5-Dinitro-1.8-dioxy-anthrachinon, 4.5-Dinitro-chrysazin $C_{14}H_6O_8N_2 = HO\cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2)\cdot OH$. *B.* Durch Nitrieren von Chrysazin in konz. Schwefelsäure mit einer 2 Mol.-Gew. HNO_3 enthaltenden Nitriersäure (BAYER & Co., D. R. P. 98639; *Frdl.* **5**, 245; *C.* **1898** II, 949). Man erwärmt Chrysazin in Schwefelsäure von 66° Bé mit Borsäure auf 50°, nitriert die auf 10—15° abgekühlte Lösung mit einer 2 Mol.-Gew. HNO_3 enthaltenden Nitriersäure und gießt nach 3-stündigem Rühren in Wasser (B. & Co., D. R. P. 163042; *Frdl.* **8**, 268; *C.* **1905** II, 1062). Der 4.5-Dinitro-chrysazin-bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther entsteht, wenn man Chrysazindiphenyläther in Schwefelsäure von 66° Bé bei 5—10° mit Salpetersäure von 42° Bé nitriert; man verseift den Äther mit Alkalien (B. & Co., D. R. P. 170728; *Frdl.* **8**, 250; *C.* **1906** II, 474). — Hellgelbe krystallinische Flocken. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 98639). Löst sich in verd. Natronlauge mit gelbroter und in Ammoniak mit weinroter Farbe (B. & Co., D. R. P. 98639). Färbt chromierte Baumwolle kräftig dunkelblau (B. & Co., D. R. P. 98639). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumdisulfit- oder Natriumsulfitlösung 4.5-Diamino-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) (B. & Co., D. R. P. 103395; *Frdl.* **5**, 252; *C.* **1899** II, 549).

Bis-[2.4-dinitro-phenyl]-äther $C_{26}H_{10}O_{16}N_6 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Durch Nitrieren des Chrysazindiphenyläthers in Schwefelsäure von 66° Bé mit Salpetersäure von 42° Bé bei 5—10° (BAYER & Co., D. R. P. 170728; *Frdl.* **8**, 250; *C.* **1906** II, 474). — Graue Krystalle (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in Schwefelsäure; löst sich in heißer Borschwefelsäure blauviolett. — Liefert beim Verseifen mit Alkalien 4.5-Dinitro-chrysazin und 2.4-Dinitro-phenol.

2.4.5.7-Tetranitro-1.8-dioxy-anthrachinon, 2.4.5.7-Tetranitro-chrysazin, Chrysamminsäure $C_{14}H_4O_{12}N_4 = HO \cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 183332; *Frdl.* **8**, 271; ROBINSON, SIMONSEN, *Soc.* **95**, 1088. — *B.* Beim Erwärmen von Chrysazin mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, *A.* **183**, 193). Entsteht auch bei der Einw. von Salpetersäure auf einige Aloe-Drogen und aus diesen gewonnene Produkte, so auf Socotra-Aloe (SCHUNCK, *A.* **39**, 5; **65**, 234; STENHOUSE, MÜLLER, *A.* **142**, 86; v. SOMMARUGA, *J.* **1874**, 899), Cap-Aloe (FINCKH, *A.* **134**, 236), Aloin aus Barbados-Aloe (ST., *A.* **77**, 210; TILDEN, *Chem. N.* **25**, 244; *Bl.* [2] **18**, 183; *J.* **1872**, 481; SCHMIDT, *J.* **1876**, 873), Barbaloin (Syst. No. 4776) (LÉGER, *C. r.* **131**, 58), Feroxaloresinotannol (Syst. No. 4742) (J. ASCHAN, *Ar.* **241**, 351), Curaloinrot (Syst. No. 4742) (TSCHIRCH, HOFFBAUER, *Ar.* **243**, 409), Aloetinsäure (S. 525) (F., *A.* **134**, 239). — Goldgelbe glänzende Blättchen (aus der wäßr. Lösung des Calciumsalzes durch Salpetersäure) (STE., MÜ., *A.* **142**, 90). Gelbe Tafeln (aus rauchender Salpetersäure) (LIEB., *A.* **183**, 195). Monoklin prismatisch (HIRSCHWALD, *A.* **183**, 196; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 443). Schmilzt beim Erhitzen in Röhrchen unter Gasentwicklung und zersetzt sich gleich darauf unter Verpuffen und Feuererscheinung; verpufft bei raschem Erhitzen an der Luft heftig; kaum löslich in siedendem Wasser; erteilt dem Wasser purpurrote Farbe und bitteren Geschmack; löslich in Alkohol und Äther (SCHU., *A.* **39**, 16). Löst sich in Salpetersäure und anderen Mineralsäuren (SCHU., *A.* **39**, 16). — Wird beim Kochen mit rauchender Salpetersäure langsam in Pikrinsäure umgewandelt (MULDER, *J. pr.* [1] **48**, 2). Gibt bei der Reduktion mit Schwefelalkalien, Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure 2.4.5.7-Tetraamino-chrysazin (Hydrochrysammid, Syst. No. 1879) (SCHU., *A.* **65**, 241; LIEBERMANN, *A.* **183**, 182). Überführung in 1.4.5.8.10-Pentaoxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10) $(HO)_2C_6H_2{<}{}^{CO}_{CH(OH)}{>}C_6H_2(OH)_2$: Höchster Farbw., D. R. P. 183332; *Frdl.* **8**, 271. Einw. von Kalilauge: SCHU., *A.* **65**, 240; MU., *A.* **72**, 289. Einw. von heißer konz. Schwefelsäure: MU., *A.* **72**, 289. Gibt mit Ammoniak das Ammoniumsalz des 2.4.5.7-Tetranitro-1-oxy-8-amino-anthrachinons (Ammoniumsalz der Chrysammidsäure, Syst. No. 1878) (SCHU., *A.* **65**, 236; MU., *J. pr.* [1] **48**, 5; GRAEBE, LIEB., *A. Spl.* **7**, 310). Gibt beim Digerieren mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Kaliumcyanid Chrysocyamminsäure (s. u.) (FINCKH, *A.* **134**, 229). Gibt mit Teerkohlenwasserstoffen Verbindungen, welche zum mikrochemischen Nachweis der Kohlenwasserstoffe geeignet sind (BEHRENS, *R.* **19**, 388; vgl. NOELTING, SALIS, *B.* **15**, 186 Anm. 5). — Färbt Beizen nur schwach an (LIEB., *B.* **35**, 1497). — Salze. Sie verpuffen beim Erhitzen heftig (SCHUNCK, *A.* **39**, 21). — $Na_2C_{14}H_2O_{12}N_4 + 3H_2O$ (MULDER, *J. pr.* [1] **48**, 3). — $K_2C_{14}H_2O_{12}N_4$. Grünlich metallglänzende Krystalle; in kaltem Wasser äußerst schwer löslich (LIEBERMANN, *A.* **183**, 198; *B.* **12**, 187). Optische Eigenschaften der Krystalle: BREWSTER, *Ann. d. Physik* **69**, 552; HAIDINGER, *J.* **1850**, 164; HIRSCHWALD, *A.* **183**, 198. — $CuC_{14}H_2O_{12}N_4 + 4H_2O$. Dunkelrotes Pulver (MU., *J. pr.* [1] **48**, 4; vgl. STENHOUSE, MÜLLER, *A.* **142**, 91). — $MgC_{14}H_2O_{12}N_4 + 5H_2O$. Sehr dünne, rotgoldglänzende Blättchen (LIEB., *A.* **183**, 199; *B.* **12**, 187). — $CaC_{14}H_2O_{12}N_4$ (bei 120°). Goldglänzende Nadeln; löslich in Alkohol (LIEB., *A.* **183**, 199). — $BaC_{14}H_2O_{12}N_4$ (bei 160°). Ziegelrotes Pulver. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (LIEB., *A.* **183**, 200). — $BaC_{14}H_2O_{12}N_4 + 5H_2O$ (MU., *J. pr.* [1] **48**, 3). — $PbC_{14}H_2O_{12}N_4 + 5H_2O$ (MU., *J. pr.* [1] **48**, 5). — $PbC_{14}H_2O_{12}N_4 + Pb(OH)_2$ (MU., *J. pr.* [1] **48**, 4). — $MnC_{14}H_2O_{12}N_4 + 5H_2O$ (MU., *J. pr.* [1] **48**, 4).

Chrysocyamminsäure $C_{18}H_6O_{12}N_6 + 3H_2O$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Eintragen von 1 Tl. Chrysamminsäure in eine 60° warme Lösung von 2 Tln. Cyankalium in 12 bis 15 Tln. Wasser; man erhält die freie Säure aus dem Salz durch sehr verdünnte Salpetersäure (FINCKH, *A.* **134**, 229). — Die freie Säure ist ein metallisch glänzendes Pulver, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol. Sie verpufft beim Erhitzen. Die Salze sind meist dunkelrote krystallinische Niederschläge und verpuffen beim Erhitzen. — $(NH_4)_2C_{18}H_4O_{12}N_6 + 3H_2O$. Dunkelgrüne Nadeln. In Wasser schwerer löslich als das Kalisalz. — $K_2C_{18}H_4O_{12}N_6 + 3H_2O$. Dunkelrot, krystallinisch. Leicht löslich in Wasser und daraus durch K_2CO_3 fällbar. — $Ag_2C_{18}H_4O_{12}N_6$ (bei 120°). Rotbrauner Niederschlag; nimmt beim Trocknen Messingglanz an. — $CaC_{18}H_4O_{12}N_6 + 3H_2O$. Dunkler, krystallinischer Niederschlag. Etwas löslich in Wasser. — $BaC_{18}H_4O_{12}N_6$ (bei 120°).

2.4.5.7-Tetranitro-1.8-diäthoxy-anthrachinon, 2.4.5.7-Tetranitro-chrysazin-diäthyläther $C_{18}H_{12}O_{12}N_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des Tetranitrochrysazins und Äthyljodid (STENHOUSE, *A.* **143**, 368). — Blaßrote Nadeln

(aus Alkohol). Fast unlöslich in CS_2, sehr wenig löslich in Äther, mäßig in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Zersetzt sich beim Schmelzen.

1.8-Bis-[4-äthoxy-phenylthio]-anthrachinon $C_{30}H_{24}O_4S_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot S\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot S\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1.8-Dinitro-anthrachinon und Monothiohydrochinon-O-äthyläther in Gegenwart von Alkali (BAYER & Co., D. R. P. 116951; *C.* **1901** I, 210). — Orangerote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 251°.

8. ***2.3-Dioxy-anthrachinon, Hystazarin*** $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *V.* Der Monomethyläther findet sich neben anderen Körpern in der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **67**, 822). — *B.* Entsteht neben Alizarin aus 30 g Brenzcatechin durch 30 Minuten langes Erhitzen mit 42 g Phthalsäureanhydrid und 300 g konz. Schwefelsäure auf 180—200° (LIEBERMANN, SCHOELLER, *B.* **21**, 2501, 2503; LI., HOHENEMSER, *B.* **35**, 1780). Entsteht neben Alizarin, wenn man 3'.4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf 100° erhitzt und den erhaltenen Hystazarindimethyläther durch 10—20 Minuten langes Erhitzen mit dem 40-fachen Gewicht konz. Schwefelsäure auf 200—205° verseift (LIE., HO., *B.* **35**, 1778). Zur Trennung des Hystazarins vom Alizarin versetzt man die schwefelsaure Lösung mit Wasser, entfernt das Alizarin durch erschöpfende Extraktion mit siedendem Toluol und krystallisiert das ungelöst bleibende Hystazarin aus Eisessig um (LIE., HO.). Auch durch Sublimation im Vakuum läßt sich Hystazarin von dem leichter flüchtigen Alizarin trennen (SCHROBSDORFF, *B.* **36**, 2938). Wird frei von Alizarin erhalten, wenn man 3'.4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf 100° erhitzt und den erhaltenen Hystazarindimethyläther mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) bei 170—180° verseift (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 118; *A.* **342**, 102).

Gelbbraune Nädelchen (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 260° (LIE., SCHOE.). Äußerst schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig (LIE., SCHOE.). Unlöslich in siedendem Toluol und Benzol (LIE., HO.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (LIE., SCHOE.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: KRÜSS, *Ph. Ch.* **18**, 559. Löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer, in Ammoniak mit violetter Farbe (LIE., SCHOE.). Absorptionsspektrum in verd. Natronlauge: LIE., SCHOE. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung grün (LIE., SCHOE.). Färbt Eisen-, Chrom- und Aluminiumbeizen nur etwa $^1/_6$—$^1/_8$ so stark wie Alizarin an, gibt aber mit einigen anderen Oxyden („Scheurersche Beizen") lebhaft gefärbte Lacke (LIE., *B.* **35**, 1496). Zum Beizfärbevermögen vgl. auch: v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** I, 207; MÖHLAU, STEIMMIG, *C.* **1904** II, 1353. — Hystazarin reduziert beim Kochen Silberlösung (LIE., SCHOE.). Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen (LIE., SCHOE.). Liefert beim Kochen der ammoniakalischen Lösung mit Zinkstaub 2.3-Dioxy-anthranol-(9) (S. 330) (SCHR.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub das Tetraacetat des Dihydrohystazarins (Bd. VI, S. 1176) (SCHOE., *B.* **22**, 684). Geht bei längerem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200—205° teilweise in Alizarin über (LIE., HO.). Gibt mit Brom bei 100° x.x-Dibrom-hystazarin (SCHR.). Liefert in konz. Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure 1-Nitro-hystazarin, mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure 1.4-Dinitro-hystazarin (SCHR.). Beim Kochen mit Äthyljodid in Gegenwart von KOH und etwas Wasser entstehen Hystazarin-monoäthyläther und -diäthyläther (SCHOE.).

$CaC_{14}H_6O_4$. Dunkelvioletter Niederschlag (SCHOELLER, *B.* **22**, 683). — $BaC_{14}H_6O_4$ (bei 130°). Dunkelblauer Niederschlag (SCHOE.).

2-Oxy-3-methoxy-anthrachinon, Hystazarinmonomethyläther $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *V.* Neben anderen Körpern in der Wurzel von Oldenlandia umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **67**, 822). — *B.* Aus Hystazarindimethyläther beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° oder mit 40%iger Bromwasserstoffsäure auf 130° (LAGODZINSKI, *A.* **342**, 101). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol), orangegelbe Blättchen (aus Benzol). F: 232° (P., H.), 236° (LA.). Sublimiert bei höherer Temperatur unter teilweiser Zersetzung (P., H.). Ziemlich löslich in organischen Lösungsmitteln (LA.). Löst sich in Alkalien mit rotvioletter Farbe (LA.). — Liefert mit Dimethylsulfat und Alkali den Hystazarindimethyläther (P., *Soc.* **91**, 2070).

2.3-Dimethoxy-anthrachinon, Hystazarindimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3'.4'-Dimethoxy-benzophenon-carbonsäure-(2) durch konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (LAGODZINSKI, *B.* **28**, 118; *A.* **342**, 99). Aus Hystazarin oder Hystazarinmonomethyläther und Dimethylsulfat in Gegenwart von Alkali (PERKIN, *Soc.* **91**, 2070). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). F: 235—236° (P.), 237° (LA., *A.* **342**, 99). Sehr wenig löslich in Alkohol (P.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (LA., *A.* **342**, 100). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbade 2.3-Dimethoxy-anthracen (LA., *B.* **28**, 1533; *A.* **342**, 104). Wird von einer siedenden Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig mit intensiv brauner Farbe gelöst (LA., *B.* **38**, 2301). Gibt bei 6-stdg. Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 120—130° oder

bei 3-stdg. Erwärmen mit 40% Bromwasserstoffsäure auf 130° Hystazarinmonomethyläther, bei 3-stdg. Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im Rohr auf 170—180° Hystazarin (LA., *A.* **342**, 101, 102).

2-Oxy-3-äthoxy-anthrachinon, Hystazarinmonoäthyläther $C_{16}H_{12}O_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem Diäthyläther (s. u.) beim Kochen von 1 Tl. Hystazarin mit 1 Tl. festem Kali, etwas Wasser und C_2H_5I (SCHOELLER, *B.* **22**, 684). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 234—240°. Löst sich rot in Alkalien und Erdalkalien.

2.3-Diäthoxy-anthrachinon, Hystazarindiäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. bei dem Monoäthyläther. — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160—163° (SCHOELLER, *B.* **22**, 684).

2.3-Diacetoxy-anthrachinon, Hystazarindiacetat $C_{18}H_{12}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydieren von 2.3.9-Triacetoxy-anthracen mit Chromsäure und Eisessig (SCHROBSDORFF, *B.* **36**, 2939). Durch Acetylieren des Hystazarins (LIEBERMANN, SCHOELLER, *B.* **21**, 2505). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig). F: 205—207° (L., SCHOE.).

x.x-Dibrom-2.3-dioxy-anthrachinon, x.x-Dibrom-hystazarin $C_{14}H_6O_4Br_2$ = $C_{14}H_4O_2Br_2(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Hystazarin mit Brom auf 150° (SCHROBSDORFF, *B.* **36**, 2939). — Krystalle (aus Alkohol). F: 127—129°. Löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Eisessig mit orangeroter Farbe. Löst sich in Alkalien mit violetter Farbe. Färbt gewöhnliche Beizen ziemlich stark an. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

1-Nitro-2.3-dioxy-anthrachinon, 1-Nitro-hystazarin $C_{14}H_7O_6N$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)_2$. *B.* Aus Hystazarin in konz. Schwefelsäure durch eine Lösung der einem Mol.-Gew. HNO_3 entsprechenden Menge Salpeter in konz. Schwefelsäure (SCHROBSDORFF, *B.* **36**, 2939). — Gelbe Kryställchen (aus Toluol). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in Benzol, Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Löst sich in verd. Alkalien mit kobaltblauer Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Phthalsäure.

1.4-Dinitro-2.3-dioxy-anthrachinon, 1.4-Dinitro-hystazarin $C_{14}H_6O_8N_2$ = $C_6H_4(CO)_2C_6(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Aus Hystazarin in konz. Schwefelsäure durch eine Lösung der 2 Mol.-Gew. HNO_3 entsprechenden Menge Salpeter in konz. Schwefelsäure (SCHROBSDORFF, *B.* **36**, 2940). — Krystalle (aus Alkohol). Löst sich in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Wird von verd. Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert. — $CaC_{14}H_4O_8N_2$ + aq. Tiefviolette Krystalle. — $BaC_{14}H_4O_8N_2 + 2^1/_2 H_2O$. Tiefviolette Krystalle.

9. ***2.6-Dioxy-anthrachinon, Anthraflavinsäure*** $C_{14}H_8O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$. *B.* Neben Anthrarufin (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **11**, 1176) und Metabenzdioxyanthrachinon beim Erhitzen von m-Oxy-benzoesäure mit wasserhaltiger Schwefelsäure (9 Tle. H_2SO_4 und 1 Tl. Wasser) auf 180—200° (ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **29**, 401, 434; *B.* **9**, 946; SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 1225; **11**, 969; OFFERMANN, *A.* **280**, 8; vgl. BARTH, SENHOFER, *A.* **170**, 101). Neben Flavopurpurin beim Schmelzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) mit Kali bei gemäßigter Temperatur (SCHU., ROE., *B.* **9**, 681); wurde zuerst aus einem Rohalizarin gewonnen, zu dessen Darstellung hauptsächlich die bei der Sulfurierung des Anthrachinons entstehenden Anthrachinondisulfonsäuren (vgl. bei Anthrachinon, Bd. VII, S. 784) Verwendung fanden (SCHU., *Soc.* **24**, 380; *B.* **4**, 359; *J.* **1871**, 490; PERKIN, *Soc.* **24**, 1109; **26**, 19; *J.* **1871**, 490; **1873**, 449; *Z.* **1871**, 583; SCHU., ROE., *B.* **8**, 1629; **9**, 379); wurde auch im technischen Flavopurpurin gefunden (JELLINECK, *B.* **21**, 2524). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) mit Erdalkalien und Wasser unter Druck auf 170—180° (Höchster Farbw., D. R. P. 106505; *Frdl.* **5**, 275; *C.* **1900** I, 741). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 2-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) mit Erdalkalien und Wasser unter Druck auf 170—180° (H. F., D. R. P. 106505). — Gewinnung der Anthraflavinsäure als Natrium- oder Kaliumsalz aus fertigen „Gelbstichalizarinschmelzen" (vgl. darüber G. SCHULTZ, *Die Chemie des Steinkohlenteers*, 2. Aufl., Bd. II [Braunschweig 1887—1890], S. 681) durch Lösen in Wasser zu 10—20° Bé oder aus rohem Flavopurpurin durch Lösen in Natronlauge oder Kalilauge von 10—20° Bé oder durch Lösen in verdünnteren Laugen und Eindampfen der Lösung auf diese Konzentration: WEDEKIND & Co., D. R. P. 140128; *Frdl.* **6**, 1312; *C.* **1903** I, 903. Trennung der Anthraflavinsäure von Flavopurpurin durch Behandeln der Calciumsalze (Bariumsalze usw.) mit einem großen Überschuß wäßr. Alkalis und Abfiltrieren des ungelöst bleibenden Flavopurpurincalciums: W. & Co., D. R. P. 137948, 140127, 140129; *Frdl.* **6**, 1309, 1311, 1313; *C.* **1903** I, 267, 903, 904.

Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 330° (SCHU., ROE., *B.* **9**, 381). Fast unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther; schwer löslich in Eisessig (SCHU., ROE., *B.* **9**, 381). 100 Tle.

Alkohol (von 95%) lösen bei 10° 1,18 Tle. und bei 17° 1,40 Tle. Anthraflavinsäure (ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **29**, 436). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (SCHU., ROE., *B.* **9**, 381). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: LIEBERMANN, V. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2330; LIEB., *B.* **21**, 2527. Löst sich in Alkalien mit gelbroter Farbe (SCHU., ROE., *B.* **9**, 382). Gibt mit einem Überschuß von Natronlauge ein schwer lösliches Natriumsalz (ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **29**, 436); dieses Salz scheidet sich fast quantitativ in der Kälte aus den natronalkalischen Lösungen aus, wenn diese auf ein spezifisches Gewicht von 10—20° Bé gebracht werden (W. & Co., D. R. P. 140128; *Frdl.* **6**. 1312; *C.* **1903** I, 903). Unlöslich in kaltem Barytwasser, löslich in heißem Barytwasser mit gelbroter Farbe, schwer löslich in kaltem Kalkwasser und noch schwerer löslich, fast unlöslich in heißem; das Barytsalz wird in wäßr. Lösung durch Kohlendioxyd zerlegt (SCHU., ROE., *B.* **9**, 381). Wird der alkoh. Lösung von gelatinöser Tonerde nicht entzogen (ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **29**, 434). Beizfärbevermögen: SCHU., ROE., *B.* **9**, 382; LIEB., V. KOST., *A.* **240**, 246; V. GEORGIEVICS, *C.* **1903** I, 207. — Anthraflavinsäure geht beim Schmelzen mit Kali (und Wasser) oder besser beim Erhitzen mit starker Kalilauge unter Druck in Flavopurpurin über (SCHU., ROE., *B.* **9**, 679; V. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 171; W. & Co., D. R. P. 194955; *Frdl.* **9**, 692; *C.* **1908** I, 1229). Flavopurpurin entsteht auch beim Erhitzen von Anthraflavinsäure mit Natronlauge unter Zusatz eines Oxydationsmittels wie Salpeter unter Druck (W. & Co., D. R. P. 194955; *Frdl.* **9**, 692; *C.* **1908** I, 1229; BAYER & Co., D. R. P. 205097; *Frdl.* **9**, 693; *C.* **1909** I, 483). Anthraflavinsäure gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Braunstein auf 130° 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 69842; *Frdl.* **3**, 224). Geht beim Destillieren mit Zinkstaub in Anthracen über (SCHU., *Soc.* **24**, 380; *B.* **4**, 360). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak 2.6-Dioxy-anthranol-(9) (S. 330) (LIEB., *B.* **21**, 445). Gibt beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 2.6.9.10-Tetraacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1177) (LIEB., *B.* **21**, 1173). Überführung von Anthraflavinsäure in Chlorsubstitutions- bezw. Chloradditionsprodukte: W. & Co., D. R. P. 152175, 179916, 187685; *Frdl.* **7**, 167; **8**, 274; **9**, 686; *C.* **1904** II, 167; **1907** I, 1366; II, 1465. Überführung in Bromderivate: W. & Co., D. R. P. 175663; *Frdl.* **8**, 272; *C.* **1906** II, 1699. Sulfurierung der Anthraflavinsäure durch rauchende Schwefelsäure: Höchster Farbw., D. R. P. 99874; *Frdl.* **5**, 258; *C.* **1899** I, 464; V. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515; durch rauchende Schwefelsäure in Gegenwart von Quecksilber: ILJINSKI, *B.* **36**, 4199; W. & Co., D. R. P. 205965; *Frdl.* **9**, 687; *C.* **1909** I, 1058. Überführung in eine Sulfonsäure eines Dinitro-anthrarufinsäure-dimethyläthers durch folgeweise Methylierung, Sulfurierung und Nitrierung: Höchster Farbw., D. R. P. 143858; *Frdl.* **7**, 174; *C.* **1903** II, 404. — $Na_2C_{14}H_6O_4 + 5H_2O$ (ROSENSTIEHL, *Bl.* [2] **29**, 437). — Bariumsalz. Wasserhaltige rotbraune Nadeln. Hat nach dem Trocknen bei 180° die Zusammensetzung $BaC_{14}H_6O_4$ (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **9**, 381), $BaC_{14}H_6O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ (PERKIN, *Soc.* **24**, 1110).

Anthraflavinsäurehexachlorid $C_{14}H_8O_4Cl_6$. *B.* Bei der Einw. von nascierendem Chlor auf in wäßr. Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung suspendierte Anthraflavinsäure bei 110° (WEDEKIND & Co., D. R. P. 179916; *Frdl.* **8**, 274; *C.* **1907** I, 1366). — Gelb; ziemlich beständig gegen wäßr. saure Agenzien; gegen verd. Alkalien sehr unbeständig (W. & Co., D. R. P. 179916). — Geht beim Erhitzen in Phenol oder Kresol unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in eine Trichloranthraflavinsäure über (W. & Co., D. R. P. 181659; *Frdl.* **8**, 275; *C.* **1907** I, 1651).

2.6-Dimethoxy-anthrachinon, Anthraflavinsäuredimethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dinitro-anthrachinon mit methylalkoholischer Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *Frdl.* **8**, 266; *C.* **1906** I, 1070). Durch Erhitzen von Anthraflavinsäure mit Natronlauge, Methyljodid und etwas Methylalkohol auf 120° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **9**, 383). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 247—248° (SCH., R.), 250° (H. F.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (H. F.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: LIEBERMANN, *B.* **21**, 2527; KRÜSS, *Ph. Ch.* **18**, 561.

2.6-Diäthoxy-anthrachinon, Anthraflavinsäurediäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Anthraflavinsäure, C_2H_5I, NaOH und etwas Alkohol bei 120° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **9**, 383). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (S., R.). Absorptionsspektrum: LIEBERMANN, *B.* **21**, 2527; KRÜSS, *Ph. Ch.* **18**, 561. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali nicht verseift, wohl aber beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 200° (L., HAGEN, *B.* **15**, 1799). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (S., R.).

2.6-Diacetoxy-anthrachinon, Anthraflavinsäurediacetat $C_{18}H_{12}O_6 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Anthraflavinsäure und Essigsäureanhydrid bei 160° (PERKIN, *Soc.* **26**, 20; *J.* **1873**, 449). — Blaßgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 228—229°. Verdampft fast unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, mäßig in kochendem Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe unter Verseifung.

x-Chlor-2.6-dioxy-anthrachinon, x-Chlor-anthraflavinsäure $C_{14}H_7O_4Cl = C_{14}H_5O_2Cl(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf Anthraflavinsäure in siedender natronalkalischer Lösung (WEDEKIND & Co., D. R. P. 152175; *Frdl.* **7**, 167; *C.* **1904** II, 167). — Gelb. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Benzol.

x.x-Dichlor-2.6-dioxy-anthrachinon, x.x-Dichlor-anthraflavinsäure $C_{14}H_6O_4Cl_2 = C_{14}H_4O_2Cl_2(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf Anthraflavinsäure in sodaalkalischer Lösung bei 40° (W. & Co., D. R. P. 152175; *Frdl.* **7**, 167; *C.* **1904** II, 167). — Ziemlich leicht löslich in Alkohol, heißem Eisessig, fast unlöslich in Benzol (W. & Co., D. R. P. 152175). F: 362—364° (W. & Co., D. R. P. 187685; *Frdl.* **9**, 686; *C.* **1907** II, 1465). — Liefert ein bei 292° schmelzendes Diacetat (W. & Co., D. R. P. 187685).

x.x-Dichlor-2.6-dioxy-anthrachinon, x.x-Dichlor-anthraflavinsäure $C_{14}H_6O_4Cl_2 = C_{14}H_4O_2Cl_2(OH)_2$. *B.* Man suspendiert 1 Tl. Anthraflavinsäure in einem Gemisch von 80 Tln. Schwefelsäure (60° Bé) und 80 Tln. Wasser, erwärmt auf 120° und trägt allmählich eine Lösung von 2 Tln. Kaliumchlorat und 6 Tln. Kochsalz in 40 Tln. Wasser ein (W. & Co., D.R.P. 187685; *Frdl.* **9**, 686; *C.* **1907** II, 1465). — Gelb. F: 362—364°. In der Kälte in den meisten Solvenzien sehr wenig löslich. — Liefert ein bei 292° schmelzendes Diacetat.

x.x.x-Trichlor-2.6-dioxy-anthrachinon, x.x.x-Trichlor-anthraflavinsäure $C_{14}H_5O_4Cl_3 = C_{14}H_3O_2Cl_3(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf Anthraflavinsäure in sodaalkalischer Lösung bei 40°, zuletzt bei Siedehitze (W. & Co., D. R. P. 152175; *Frdl.* **7**, 167; *C.* **1904** II, 167). — Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Eisessig, fast unlöslich in Benzol.

x.x.x-Trichlor-2.6-dioxy-anthrachinon, x.x.x-Trichlor-anthraflavinsäure $C_{14}H_5O_4Cl_3 = C_{14}H_3O_2Cl_3(OH)_2$. *B.* Aus Anthraflavinsäurehexachlorid beim Erhitzen mit Phenol (W. & Co., D. R. P. 181659; *Frdl.* **8**, 275; *C.* **1907** I, 1651). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol. Die Lösung in verd. Natronlauge ist hellbraunrot. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

x.x-Dibrom-2.6-dioxy-anthrachinon, x.x-Dibrom-anthraflavinsäure $C_{14}H_6O_4Br_2 = C_{14}H_4O_2Br_2(OH)_2$. *B.* Durch Behandeln von Anthraflavinsäure in wäßriger, mit H_2SO_4 angesäuerter Suspension mit Brom (W. & Co., D. R. P. 175663; *Frdl.* **8**, 272; *C.* **1906** II, 1699). — Gelb. In Natronlauge gelbrot löslich.

x.x.x-Tribrom-2.6-dioxy-anthrachinon, x.x.x-Tribrom-anthraflavinsäure $C_{14}H_5O_4Br_3 = C_{14}H_3O_2Br_3(OH)_2$. *B.* Durch Behandeln von Anthraflavinsäure in wäßriger, mit H_2SO_4 angesäuerter Suspension mit Brom (W. & Co., D. R. P. 175663; *Frdl.* **8**, 272; *C.* **1906** II, 1699). — In Natronlauge gelbrot löslich.

x.x.x.x-Tetrabrom-2.6-dioxy-anthrachinon, x.x.x.x-Tetrabrom-anthraflavinsäure $C_{14}H_4O_4Br_4 = C_{14}H_2O_2Br_4(OH)_2$. *B.* Durch Eintröpfeln von Brom in eine alkoh. Lösung von Anthraflavinsäure (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **9**, 382). — Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

x.x-Dinitro-2.6-dioxy-anthrachinon, x.x-Dinitro-anthraflavinsäure $C_{14}H_6O_8N_2 = C_{14}H_4O_2(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Aus Anthraflavinsäure durch die berechnete Menge HNO_3 (Höchster Farbw., D. R. P. 112179; *Frdl.* **6**, 304; *C.* **1900** II, 700). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: über 300°. Sehr wenig löslich in Wasser, Eisessig und Benzol, leicht in Alkohol. Leicht löslich mit orangeroter Farbe in Natronlauge, Soda, Natriumacetatlösung, Kalk- und Barytwasser.

1.3.5.7-Tetranitro-2.6-dioxy-anthrachinon, 1.3.5.7-Tetranitro-anthraflavinsäure[1] $C_{14}H_4O_{12}N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2\cdot OH$. *B.* Entsteht neben 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure[1] bei $^1/_2$-stdg. Kochen von roher Anthraflavinsäure mit einem Überschuß von Salpetersäure (D: 1,4) (SCHARDINGER, *B.* **8**, 1487). SCHARDINGER benutzte zu seinen Versuchen das bei der Einw. von Schwefelsäure auf m-Oxy-benzoesäure entstehende Rohprodukt (Anthraflavon), welches zum größten Teile aus Anthraflavinsäure besteht (vgl. SCHUNCK, ROEMER, *B.* **11**, 1178). — Gelbe Nadeln. Explodiert bei 307,6° (korr.), ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser mit roter Farbe. Löst sich in Alkohol und Äther mit roter Farbe. — Geht beim Kochen mit Salpetersäure in Trinitrooxybenzoesäure über. — Trockne Tetranitroanthraflavinsäure absorbiert Ammoniakgas unter Bildung des Salzes $C_{14}H_4O_{12}N_4 + 4NH_3$; dieses gibt beim Stehen über $CaCl_2$ ein Mol. NH_3 ab unter Bildung des Salzes $C_{14}H_4O_{12}N_4 + 3NH_3$. Dieses Salz geht bei 100° in das Salz $C_{14}H_4O_{12}N_4 + 2NH_3$ über. Letztere Verbindung löst sich leicht in Wasser und gibt mit $AgNO_3$ einen bräunlichen Niederschlag $Ag_2C_{14}H_2O_{12}N_4$, der aus haarfeinen, seideglänzenden Nädelchen besteht.

[1]) *So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches (1. I. 1910) erschienenen Mitteilung von* WOLFFENSTEIN, PAAR, *B.* **46**, 589.

10. ***2.7-Dioxy-anthrachinon, Isoanthraflavinsäure*** $C_{14}H_8O_4$ = $HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot OH$. *B.* Aus 2.7-Diamino-anthrachinon durch Diazotieren in Schwefelsäure von 66° Bé und Kochen der mit Wasser verd. Diazolösung (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 641). Neben Anthrapurpurin beim Schmelzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) mit Kalilauge bei gemäßigter Temperatur (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **9**, 681) unter Druck (ROE., SCHWARZER, *B.* **15**, 1041). Wurde zuerst neben Anthraflavinsäure aus einem Rohalizarin gewonnen, zu dessen Darstellung hauptsächlich die bei der Sulfierung des Anthrachinons entstehenden Anthrachinondisulfonsäuren (s. bei Anthrachinon, Bd. VII, S. 784) Verwendung fanden (SCHU., Rö., *B.* **9**, 379). — Trennung der Isoanthraflavinsäure von Anthraflavinsäure, Anthrapurpurin usw. mit Hilfe ihres leicht löslichen Bariumsalzes: SCHU., ROE., *B.* **8**, 1629; **9**, 379, mit Hilfe ihres leicht löslichen Calciumsalzes: ROE., SCHW., *B.* **15**, 1041. Trennung der Isoanthraflavinsäure von Anthrapurpurin und Flavopurpurin durch Behandeln der Calciumsalze (Bariumsalze usw.) mit einem großen Überschuß wäßr. Alkalis und Abfiltrieren der ungelöst bleibenden Calciumsalze des Anthrapurpurin und des Flavopurpurin: WEDEKIND & Co., D. R. P. 137948, 140127, 140129; *Frdl.* **6**, 1309, 1311, 1313; *C.* **1903** I, 267, 903, 904.

Gelbe, wasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol). Hat nach dem Trocknen über konz. Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_4 + H_2O$. Verliert das Krystallwasser bei 100° (ROE., SCHW., *B.* **15**, 1045). Schmilzt oberhalb 330°; sublimiert in glänzenden, gelben Blättchen oder Nadeln; fast unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther, in Essigsäure schwerer löslich als in Alkohol (SCHU., ROE., *B.* **9**, 381). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blaustichig roter Farbe (N., WO., *B.* **39**, 641), in heißer konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe (SCHU., ROE., *B.* **9**, 381). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: LIEBERMANN, V. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2330; LIEB., *B.* **21**, 2527. Leicht löslich in wäßr. Alkalien, sowie in kaltem Kalk- und Barytwasser mit tiefroter Farbe; das Bariumsalz wird in wäßr. Lösung durch Kohlensäure unter Bildung von Isoanthraflavinsäure zerlegt (SCHU., ROE., *B.* **9**, 381). Färbt gebeizte Zeuge nicht (SCHU., ROE., *B.* **9**, 382). — Isoanthraflavinsäure gibt beim Schmelzen mit Kali Anthrapurpurin (SCHU., ROE., *B.* **9**, 679; N., WO., *B.* **39**, 642). Wird von Zinkstaub und Ammoniak zu Desoxyisoanthraflavinsäure (S. 331) reduziert (ROE., SCHW., *B.* **15**, 1041). Liefert beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 2.7.9.10-Tetraacetoxy-anthracen (Bd. VI, S. 1177) (LIEB., *B.* **21**, 1173). Läßt sich durch Hypochlorit in alkal. Lösung in ein Dichlorderivat überführen (WE. & Co., D. R. P. 152175; *Frdl.* **7**, 167; *C.* **1904** II, 167).

2.7-Dimethoxy-anthrachinon, Isoanthraflavinsäuredimethyläther $C_{16}H_{12}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.7-Dinitro-anthrachinon mit methylalkoholischer Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 167699; *Frdl.* **8**, 266; *C.* **1906** I, 1070). Aus Isoanthraflavinsäure, CH_3I, NaOH und Methylalkohol bei 120° (H. F., D. R. P. 143, 858; *Frdl.* **7**, 174; *C.* **1903** II, 404). Aus Isoanthraflavinsäure in Kalilauge durch Dimethylsulfat (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 642). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 209° (H. F., D. R. P. 167699), 214° (N., W.), 215° (H. F., D. R. P. 143858). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe (H. F., D. R. P. 167699). — Gibt bei aufeinanderfolgender Sulfurierung und Nitrierung eine Sulfonsäure eines Dinitro-isoanthraflavinsäuredimethyläthers (H. F., D. R. P. 143858).

2.7-Diäthoxy-anthrachinon, Isoanthraflavinsäurediäthyläther $C_{18}H_{16}O_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isoanthraflavinsäure, C_2H_5I, NaOH und etwas Alkohol bei 120° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **9**, 383). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193—194°; wenig löslich in Alkohol und Äther (SCH., R.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (SCH., R.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: LIEBERMANN, *B.* **21**, 2527; KRÜSS, *Ph. Ch.* **18**, 562.

2.7-Diacetoxy-anthrachinon, Isoanthraflavinsäurediacetat $C_{18}H_{12}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Isoanthraflavinsäure und Essigsäureanhydrid bei 160—180° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **9**, 382). Beim Kochen von Isoanthraflavinsäure mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 642). — Blaßgelbe mikroskopische Krystalle oder fast farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 191° (N., W.), ca. 195°; ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Essigsäure (SCH., R.)

x.x-Dichlor-2.7-dioxy-anthrachinon, x.x-Dichlor-isoanthraflavinsäure $C_{14}H_6O_4Cl_2$ = $C_{14}H_4O_2Cl_2(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf Isoanthraflavinsäure in sodaalkalischer Lösung (WEDEKIND & Co., D. R. P. 152175; *Frdl.* **7**, 167; *C.* **1904** II, 167). — Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig, heißem Benzol.

x.x.x.x-Tetrabrom-2.7-dioxy-anthrachinon, x.x.x.x-Tetrabrom-isoanthraflavinsäure $C_{14}H_4O_4Br_4 = C_{14}H_2O_2Br_4(OH)_2$. *B.* Aus Isoanthraflavinsäure in Alkohol durch

Brom (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **9**, 382). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig.

x.x.x.x-Tetranitro-2.7-dioxy-anthrachinon, x.x.x.x-Tetranitro-isoanthraflavinsäure $C_{14}H_4O_{12}N_4 = C_{14}H_2O_2(NO_2)_4(OH)_2$. *B.* Durch allmähliches Eintragen von wasserfreier Isoanthraflavinsäure in überschüssige Salpetersäure (D: 1,5) (ROEMER, SCHWARZER, *B.* **15**, 1045). — Gelbe, glänzende Blättchen (aus verd. Salpetersäure). Schmilzt nicht bei 300°. Fast unlöslich in Benzol, sehr leicht löslich in Äther, schwer in Eisessig und Salpetersäure. Löst sich in Alkalien mit roter Farbe; die Lösung wird beim Kochen mit Zinkstaub gelb und zuletzt grünlichgelb. — $K_2C_{14}H_2O_{12}N_4 + 2H_2O$. Rubinrote, seideglänzende Nadeln. — Silbersalz. Rotbraune Nadeln.

11. ***2.3-Dioxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_4$ = [Strukturformel: CO·CO-Brücke, ·OH, OH]

2.3-Dimethoxy-phenanthrenchinon $C_{16}H_{12}O_4 = (O:)_2C_{14}H_6(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von 2.3-Dimethoxy-phenanthren (Bd. VI, S. 1034) mit CrO_3 in Eisessig (PSCHORR, BUCKOW, *B.* **33**, 1832). — Dunkelrote Nädelchen (aus Eisessig). F: 304° (korr.).

x.x-Dibrom-2.3-dimethoxy-phenanthrenchinon $C_{16}H_{10}O_4Br_2 = (O:)_2C_{14}H_4Br_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von x.x-Dibrom-2.3-dimethoxy-phenanthren (Bd. VI, S. 1034) mit CrO_3 in Eisessig (P., B., *B.* **33**, 1832). — Braungelbe Krystalle. F: 158°.

12. ***2.7-Dioxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_4$ = HO·[Strukturformel: CO·CO-Brücke]·OH. *B.* Man suspendiert 2.7-Diamino-phenanthrenchinon (Syst. No. 1874) in 5%iger Schwefelsäure, diazotiert mit $NaNO_2$ und verkocht die Diazolösung (SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3741; vgl. ANSCHÜTZ, MEYER, *B.* **18**, 1944). — Schwarzbraune Nadeln. Schmilzt über 400° unter Zersetzung; leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig mit rotvioletter Farbe; löslich in Äther und Essigester, sehr wenig löslich in Benzol (SCH., K.). In konz. Schwefelsäure mit grünbrauner Farbe löslich (SCH., K.). Die Lösung in verd. Natronlauge ist gelbgrün, die in etwas konzentrierterer Lauge intensiv gelbbraun (WERNER, *B.* **37**, 3087).

2.7-Diacetoxy-phenanthrenchinon $C_{18}H_{12}O_6 = (O:)_2C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 2.7-Dioxy-phenanthrenchinon mit Acetanhydrid (SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3742). — Rote Täfelchen (aus Eisessig). F: 235—236° (Zers.).

13. ***3.4-Dioxy-phenanthrenchinon, Morpholchinon*** $C_{14}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation des 3.4-Diacetoxy-phenanthrens (Bd. VI, S. 1035) mit CrO_3 in siedendem Eisessig entsteht 3.4-Diacetoxy-phenanthrenchinon (S. 468), das mit methylalkoholischem Natron verseift wird (VONGERICHTEN, *B.* **32**, 1521). — *Darst.* Man nitriert 3-Oxy-phenanthrenchinon (S. 347), reduziert das gewonnene, 4-Nitro-3-oxy-phenanthrenchinon enthaltende Isomerengemisch mit Zinn und Salzsäure, oxydiert die erhaltenen Oxy-amino-hydrophenanthrenchinone in $NaHCO_3$ durch Luftsauerstoff, diazotiert die erhaltenen Oxy-amino-phenanthrenchinone und verkocht. Die erhaltenen Dioxyphenanthrenchinone werden acetyliert, aus dem Acetatgemisch wird das 3.4-Diacetoxy-phenanthrenchinon isoliert (SCHMIDT, SÖLL, *B.* **41**, 3699). — Rote Flocken. Die alkal. Lösung ist tiefblau (V., *B.* **32**, 1521). Färbt Tonerdebeizen tief violett, Chrombeizen blau (V., *B.* **32**, 1522). — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entsteht Phthalsäure in reichlicher Menge (V., *B.* **32**, 2379 Anm.).

[Strukturformel: CO·CO-Brücke, HO OH]

3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon $C_{17}H_{12}O_5 = (O:)_2C_{14}H_6(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthren (Bd. VI, S. 1035) (VONGERICHTEN, *B.* **31**, 52) oder auch von 3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Syst. No. 1121) (PSCHORR, VOGTHERR, *B.* **35**, 4415) mit CrO_3 in Eisessig. — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 208—209° (korr.) (P., VOG.), 205—207°; schwer löslich in Alkohol und Äther (VON., *B.* **31**, 52). — Die Verseifung mit methylalkoholischem Natriummethylat und folgende Oxydation mit $KMnO_4$ führt erst zu Phthalonsäure, dann zu Phthalsäure (VON., *B.* **31**, 2924). Löslich in konz. Schwefelsäure mit bläulichroter Farbe; gibt mit Toluol, Eisessig und Schwefelsäure die LAUBENHEIMERsche Reaktion; beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht eine olivgrüne Lösung; übergießt man 3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon mit Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich grünblau, beim Kochen blau (VON., *B.* **31**, 53).

3.4-Diacetoxy-phenanthrenchinon $C_{18}H_{12}O_6 = (O:)_2C_{14}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation von 3.4-Diacetoxy-phenanthren mit CrO_3 in Eisessig (VONGERICHTEN, *B.* **32**, 1521). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 196°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braunrot; löst sich in methylalkoholischem Natron unter Verseifung zunächst mit kirschroter, dann tief blauer Farbe.

14. ***4.5-Dioxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus diazotiertem 4.5-Diamino-phenanthrenchinon durch Verkochen mit Schwefelsäure (SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3750). — Undeutliche, dunkelrote Krystalle (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). Verkohlt, ohne zu schmelzen, bei ca. 400°. In heißem Wasser schwer löslich mit roter Farbe. In konz. Schwefelsäure und Alkalien rotbraun löslich.

CO·CO
OH OH

4.5-Dimethoxy-phenanthrenchinon $C_{16}H_{12}O_4 = (O:)_2C_{14}H_6(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.5-Dioxy-phenanthrenchinon, CH_3I und methylalkoholischem Natriummethylat (SCH., K., *B.* **36**, 3751). — Dunkelrote Krystallwarzen (aus Äther). Schmilzt nach Erweichen bei 190—191°. Ziemlich löslich in Benzol, Eisessig, weniger in Alkohol, Methylalkohol.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_4$.

1. ***α.β.γ-Trioxo-α-phenyl-γ-[4-oxy-phenyl]-propan, Phenyl-[4-oxy-phenyl]-triketon*** $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.β.γ-Trioxo-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, Phenyl-[4-methoxy-phenyl]-triketon $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man sättigt die Benzollösung von Benzoyl-anisoyl-methan (S. 334) mit nitrosen Gasen, filtriert das ausfallende Bisnitroso-benzoyl-anisoyl-methan ab, befreit die benzolische Lösung alsdann von nitrosen Gasen und dampft ab (WIELAND, BLOCH, *B.* **37**, 1535). — Citronengelbe Kryställchen (aus Benzol). F: 65°. In Eisessig gelb löslich. Löslich in Alkalilaugen und Alkalicarbonaten. — Mit Wasser entsteht ein weißes Hydrat. Liefert ein hellgelbes Semicarbazon und ein rotes Osazon. Die Benzollösung wird von konz. Schwefelsäure rotbraun gefärbt.

α.γ-Dioxo-β-oximino-α-phenyl-γ-[4-methoxy-phenyl]-propan, Benzoyl-anisoyl-ketoxim $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Spaltung des Bis-nitroso-benzoyl-anisoyl-methans (S. 334) mit Alkali (W., B., *B.* **37**, 1535). Aus Benzoyl-anisoyl-methan durch Amylnitrit und HCl (W., B.). — Farblose Blättchen (aus Benzol). F: 127°.

2. ***2.4-Dioxy-1-methyl-anthrachinon, 4-Methyl-purpuroxanthin, Rubiadin*** $C_{15}H_{10}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Durch Oxydation des 2.4-Dioxy-9 oder 10-oxo-1-methyl-anthracen-dihydrids-(9.10) (S. 335) mit Chromsäure (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* **91**, 1912). Beim Erhitzen des Rubiadinmonomethyläthers mit 70%iger Schwefelsäure (B., T.). Die Lösung des Rubiadinglykosids $C_{21}H_{20}O_9$ (Syst. No. 4776) in konz. Schwefelsäure wird nach 3-stdg. Stehen mit Wasser verdünnt und dann 2 Stdn. auf 100° erhitzt (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* **63**, 973; **65**, 183). — Gelbe Nadeln (aus Benzol), goldgelbe Blättchen (aus Essigester). F: 290° (SCH., M.; B., T.). Sublimierbar; unlöslich in CS_2, fast unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig; unlöslich in Kalkwasser, in Laugen mit roter Farbe löslich (SCH., M.). — Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eisessig entsteht Phthalsäure (SCH., M.). Mit alkoh. Natriumäthylat und CH_3I entsteht der Dimethyläther (B., T.). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und einer Spur $SnCl_2$ entsteht ein bei 225° schmelzendes Acetat (SCH., M., *Soc.* **65**, 184; B., T.).

4-Oxy-2-methoxy-1-methyl-anthrachinon oder 2-Oxy-4-methoxy-1-methyl-anthrachinon, Rubiadinmonomethyläther[1] $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *V.* In der Wurzel und den Blättern von Morinda longiflora (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* **91**, 1912). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 290°. — Jodwasserstoffsäure erzeugt 2.4-Dioxy-9 oder 10-oxo-1-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10). Wird beim Erwärmen mit 70%iger Schwefelsäure zu Rubiadin verseift.

2.4-Dimethoxy-1-methyl-anthrachinon, Rubiadindimethyläther[1] $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Rubiadin oder Rubiadinmonomethyläther mit alkoh. Natriumäthylat und CH_3I (B., T., *Soc.* **91**, 1913). — Goldgelbe Nadeln. F: 181°.

Rubiadinglykosid $C_{21}H_{20}O_9 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$ s. Syst. No. 4776.

4-Methoxy-2-acetoxy-1-methyl-anthrachinon oder 2-Methoxy-4-acetoxy-1-methyl-anthrachinon, Rubiadinmethylätheracetat[1] $C_{18}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man kocht Rubiadinmonomethyläther mit Essigsäureanhydrid (B., T., *Soc.* **91**, 1912). — Tiefgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 173°.

---

[1]) Von BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* **91**, 1913 versehentlich als Derivat des 1.3-Dioxy-2-methyl-anthrachinons angesehen, vgl. auch SIMONSEN, *Soc.* **117**, 562 [1920].

3. ***3.4-Dioxy-1-methyl-anthrachinon, 4-Methyl-alizarin*** $C_{15}H_{10}O_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)_2$.

3.4-Dimethoxy-1-methyl-anthrachinon, 4-Methyl-alizarin-dimethyläther $C_{17}H_{14}O_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phthalsäureanhydrid und 1 Mol.-Gew. Homobrenzcatechindimethyläther (Bd. VI, S. 879) in Petroläther durch $AlCl_3$ (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1660). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 224°. Schwer löslich in Benzol, Petroläther, kaltem Eisessig.

4. ***4.6- oder 4.7-Dioxy-1-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_4$ = $HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf 4.6'- oder 5.6'-Dioxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1440) (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1634). — Gelbes Pulver (aus Alkohol oder Eisessig). F: 244—246°. Löst sich in Soda- und Ammoniaklösung mit orangeroter Farbe.

6 oder 7-Oxy-4-methoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_4$ = $HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der 4.6'- oder 5.6'-Dimethoxy-3'-methylbenzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1440) mit konz. Schwefelsäure auf 110° (B., G., W., *Soc.* **91**, 1634). — Gelbe Nadeln. F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther, CS_2.

4.6- oder 4.7-Dimethoxy-1-methyl-anthrachinon $C_{17}H_{14}O_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man fügt zur Lösung von 4.6'- oder 5.6'-Dimethoxy-3'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) und wenig Borsäure in kalter konz. Schwefelsäure langsam rauchende Schwefelsäure (mit 60% SO_3) unterhalb von 40° (B., G., W., *Soc.* **91**, 1634). — Krystalle (aus Eisessig). F: 141°. Leicht löslich in CS_2. Unlöslich in Alkalien.

5. ***5.7-Dioxy-1-methyl-anthrachinon, 5-Methyl-purpuroxanthin*** $C_{15}H_{10}O_4$ = $CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Entsteht neben 7-Methyl-purpuroxanthin (S. 474) bei 10-stdg. Erhitzen von 3.5-Dioxy-benzoesäure mit 4 Tln. m-Toluylsäure und 25 Tln. konz. Schwefelsäure; man trennt die Isomeren durch Fällen der alkoh. Lösung mit Benzol, in dem das 5-Methyl-purpuroxanthin weniger löslich ist (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* **69**, 69). — Orangefarbene Nadeln. Schmilzt höher als das 7-Methyl-purpuroxanthin. — Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure entsteht Benzol-tricarbonsäure-(1.2.3).

6. ***6.8-Dioxy-1-methyl-anthrachinon, 8-Methyl-purpuroxanthin*** $C_{15}H_{10}O_4$ = $CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 4 g 3.5-Dioxy-benzoesäure mit 15 g o-Toluylsäure und 200 g konz. Schwefelsäure auf 115° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* **69**, 70). — Orangefarbene Prismen (aus Äther). F: 246°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. In Alkalien mit roter Farbe löslich.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6$ = $CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen des 8-Methylpurpuroxanthins mit Acetanhydrid und einer Spur $SnCl_2$ (SCH., M., *Soc.* **69**, 71). — Nadeln (aus Alkohol). F: 195°.

7. ***1.3-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, 2-Methyl-purpuroxanthin*** $C_{15}H_{10}O_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 4 g 3.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure mit 15 g Benzoesäure und 200 g konz. Schwefelsäure auf 110—120° (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* **65**, 183). — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 290°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Das Acetat schmilzt bei 217—218°.

8. ***1.4-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, 2-Methyl-chinizarin*** $C_{15}H_{10}O_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Bei 2—3-stdg. Erwärmen eines Gemisches von 31 Tln. Hydrotoluchinon (Bd. VI, S. 874), 37 Tln. Phthalsäureanhydrid und 250—310 Tln. konz. Schwefelsäure von 130° bis auf 150° (NIETZKI, *B.* **10**, 2012). — Lange, haarförmig gekrümmte, rote Nadeln. F: 160°; sublimiert zum Teil unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol; die Lösungen fluorescieren stark (N.). Absorptionsspektrum der Lösung in konz. Schwefelsäure: LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2330; *A.* **240**, 296.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Hellgelbe Nadeln. F: 185° (N., *B.* **10**, 2013).

9. ***3.4-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, 3-Methyl-alizarin*** $C_{15}H_{10}O_4$ = $C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-2-methyl-anthrachinon (S. 349) oder 4-Brom-3-oxy-2-methyl-anthrachinon (S. 350) mit Kali auf 200° (FRAUDE, *B.* **12**, 241; BAEYER, FR., *A.* **202**, 166). Durch Erhitzen von 2-Methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 809) mit 5 bis 6 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 260—270°, Überführen der Sulfonsäure in das Kaliumsalz und Erhitzen mit Kali auf 200° (O. FISCHER, *B.* **8**, 676). — Sublimiert in dunkel orangegelben Nadeln (FR.; B., FR.). Schmilzt, schnell erhitzt, bei 250—252° (FI.; FR.; B., FR.). Löslich in Äther (FR.; B., FR.), Alkohol und Aceton (FI.). Löslich in Alkalien mit blauvioletter Farbe; bildet mit Kalk und Baryt blaue, unlösliche Salze (FI.). Absorptionsspektrum der Lösung in konz. Schwefelsäure: LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2330; *A.* **240**, 296. Färbt gebeizte Zeuge wie Alizarin (FI.).

10. ***1.8-oder 4.5-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, 2 oder 3-Methyl-chrysazin, Chrysophanol, Chrysophansäure*** $C_{15}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot OH$[1]).

Benennung. Der Name Chrysophansäure wurde 1843 von ROCHLEDER, HELDT (*A.* **48**, 13) für den damals Parmelgelb (HERBERGER, *Buchners Repert. f. d. Pharmacie* **47**, 202), dann auch Parietin (THOMSON, *A.* **53**, 260) genannten, gelben Flechtenfarbstoff eingeführt. Infolge der irrtümlichen Identifizierung des gelben Farbstoffs aus Rhabarber mit dem Parietin durch SCHLOSSBERGER, DOEPPING (*A.* **50**, 214) ging der Name Chrysophansäure auch auf den Rhabarberfarbstoff über. Als LILIENTHAL (Medizin. Dissert. [Dorpat 1893], S. 35), KOBERT (*Sitzungsber. d. Naturf.-Gesellsch. Dorpat* **10** [1894], 158; *Zeitschr. d. Allg. österr. Apoth.-Vereins* **32**, 30; *C.* **1894** I, 472) und HESSE (*A.* **284**, 192; *B.* **30**, 365) die Verschiedenheit der beiden Farbstoffe erkannt hatten, gab HESSE (vgl. *J. pr.* [2] **73**, 150) dem Rhabarberfarbstoff den Namen Chrysophansäure, dem Flechtenfarbstoff den Namen Physcion. — Die Bezeichnung Chrysophanol wurde 1903 von BRISSEMORET empfohlen und namentlich von TSCHIRCH befürwortet (OESTERLE, *Ar.* **243**, 434 Anm. 2[2])). Über mißbräuchliche Anwendung des Namens Chrysophansäure für Chrysophansäureanthron $C_{15}H_{12}O_3$ s. S. **335** Anm. **5**.

Konstitution. Die Zusammensetzung wurde erst von LIEBERMANN, O. FISCHER (*B.* **8**, 1104; *A.* **183**, 171) richtig ermittelt. Zur Stellung des Methyls s. LIE., FI., *B.* **8**, 1103; *A.* **183**, 169; FI., *J. pr.* [2] **79**, 557, 560. Die schon von PETERSEN (*B.* **4**, 304) richtig angenommene Chrysazin-Stellung der Hydroxylgruppen wurde von LIEBERMANN, v. KOSTANECKI (*B.* **19**, 2329; *A.* **240**, 295; LIE., *A.* **310**, 365) auf spektrochemischem Wege bestätigt.

Vorkommen. Chrysophanol findet sich in freiem Zustand und glykosidisch gebunden vor allem in verschiedenen Rheum- und Rumex-Arten. So in der Rhabarberwurzel (Rhizoma Rhei, verschiedenen Rheum-Arten entstammend, auch chinesischer Rhabarber genannt) (BRANDES, *A.* **9**, 85; *Ar.* **56**, 15; GEIGER, *A.* **9**, 91; SCHLOSSBERGER, DOEPPING, *A.* **50**, 213; WARREN DE LA RUE, MÜLLER, *Soc.* **10**, 298; *J. pr.* [1] **73**, 443, BATKA, *C.* **1864**, 958; KUBLY, *Ar.* **184**, 24; BUCHHEIM, *Vierteljahresschr. f. prakt. Pharmacie* **22** [1873], 357; DRAGENDORFF, *Pharm. Journ. Transact.* [3] **8**, 826; *J.* **1878**, 965; HESSE, *A.* **284**. 191; *Pharm. Journ. Transact.* [4] **1**, 325; *J.* **1895**, 2009; SCHINDELMEISER, *Ch. Z.* **25**, 215; TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar.* **240**, 601). Zur Frage der glykosidischen Bindung im Rhabarber vgl. KUBLY, *Ar.* **184**, 23; *Pharmaceut. Zeitschr. f. Rußland* **24** [1885], 198; *B.* **18** Ref., 338; GILSON, *P. C. H.* **39**, 847; *Bull. de l'Acad. roy. de médecine de Belgique* [4] **16** [1902], 832; *Arch. intern. de Pharmacodynamie et de Thérapie* **14** [1905], 458 ff.; *Jahresber. d. Pharmacie* **1898**, 183; **1906**, 82; HESSE, *A.* **309**, 33; TSCH., HEUB., *Ar.* **240**, 623 ff. Zur Bildung aus Rhabarber durch Luftsauerstoff s. PROCTOR, *Pharm. Journ. Transact.* [3] **25** [1894], 233. In Wurzeln und Rhizomen von Rheum officinale Baillon (BEILSTEIN, *B.* **15**, 901; ELBORNE, *Pharm. Journ. Transact.* [3] **15**, 137; TSCHIRCH, EIJKEN, *Schweiz. Wochensch. f. Chemie u. Pharmazie* **42**, 553; *C.* **1905** II, 145; TSCH., EDNER, *Ar.* **245**, 142, 145). Im Wurzelstock von Rheum Rhaponticum L. (HORNEMANN, *Berlinisches Jahrb. f. Pharmacie* **23** [1822], 267; SKRAUP, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **70** II, 236; *J.* **1874**, 899; ELBORNE; TSCHIRCH, CRISTOFOLETTI, *Ar.* **243**, 450; TSCH., EDNER, *Ar.* **245**, 142, 148; HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 342). Auch in Rheum undulatum L. (SHIMOYAMA, *Apoth.-Ztg.* **11**. 537). Im Wurzelstock von Rheum australe Don (LUCAE, *Pharmaceut. Centralblatt* **1834**, 78; HENRY, *Journal de Pharmacie* **22** [1836], 398; *Buchners Repert. f. d. Pharmacie* **59**, 111; BLEY, DIESEL, *Ar.* **99**, 123, 130). Im Rhizom von Rheum palmatum (SCHROFF, *Neues Jahrb. f. Pharmacie* **15** [1861], 128; BEILSTEIN; TSCHIRCH, EIJKEN). Bei Rheum pyramidale nach GROTHE (*C.* **1862**, 107) besonders reichlich. — Chrysophanol findet sich ferner in der Wurzel von Rumex obtusifolius L. („Grindwurzel, Radix Lapathi acuti") (GEIGER, *A.* **9**, 310; RIEGEL, *Ar.* **79**, 195; **83**, 183; v. THANN, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **31** *[math.-naturw. Cl.]*, 27; *A.* **107**, 324; HESSE, *A.* **309**, 51), von Rumex Patientia L. (GEIGER, *A.* **9**, 310), von Rumex nepalensis Spreng. (HESSE, *A.* **291**, 306; **309**, 48), von Rumex abessynicus Jacq. (Radix Mokmoko) (SCHROFF, *Wochenbl. d. Ztschr. d. Ges. d. Ärzte Wien* **20** [1864], 27, 35), von Rumex maritimus aquaticus, palustris, Hydrolapathum (GROTHE, *C.* **1862**, 107). — Chrysophanol kommt ferner in der Faulbaumrinde (von Rhamnus Frangula L.) vor, mindestens teilweise als Glykosid (TSCH., POOL, *Ar.* **246**, 320; vgl. auch AWENG, *Journ. d. Pharmacie v. Els.-Lothr.* **24**, 183; *Schweiz. Wochensch. f. Chemie u. Pharmacie* **36**, [1898], 446; *Apoth.-Ztg.* **15**. 537; *P. C. H.* **38**, 680; **39**, 776). Das von LIMOUSIN (*Journal de Pharmacie et de Chimie* [5] **11**, 82) und von LEPRINCE (*C. r.* **129**, 61) behauptete Vorkommen

---

[1]) Wie LÉGER (*C. r.* **154**, 282; *Journal de Pharmacie et de Chemie* [7] **5**, 281) und OESTERLE (*Ar.* **250**, 305) nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] bewiesen haben, ist Chrysophanol als 4.5-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, 3-Methyl-chrysazin, aufzufassen. Synthese des Chrysophanols: EDER, WIDMER, *Helv. chim. Acta* **5**, 3; *C.* **1922** I, 1029.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl dieses Handbuches ist der Name Chrysophanol von HESSE (*A.* **388**, 67; **413**, 350) für Chrysophansäureanthron (S. 335) vorgeschlagen worden. Über das Unzweckmäßige dieser Bezeichnung s. z. B. TUTIN, CLEWER, *P. Ch. S.* No. 419: *C.* **1914** I, 388.

in „Cascara sagrada“ (Rinde von Rhamnus Purshiana D. C.) erscheint nicht gestützt, wird auch von JOWETT (*Proceed. of the American Pharmaceut. Assoc.* **52**, 295, 312; *C.* **1905** I, 388) nicht bestätigt. — Chrysophanol findet sich nach PORTE (bei HELBING, *Jahresber. d. Pharmacie* **1887**, 53) in Blättern von Cassia alata L., nach GRESHOFF (*B.* **23**, 3540; *Annales du jardin botanique Buitenzorg* **9** [1891], 251) in Samen von Cassia glauca Lam., nach PECKOLT (*Ar.* **184**, 40) in Fedegosa-Rinde (von Cassia speciosa Schrad.). Über „Chrysophansäure“ aus Sennesblättern und -blüten (von Cassia angustifolia Vahl.) vgl. z. B. BLEY, DIESEL, *Ar.* **105**, 272; MARTIUS, *Vierteljahressch. f. pr. Pharmacie* **6** [1857], 604; BATKA, *C.* **1864**, 622; LUDWIG, *Ar.* **169**, 50; RAU, *Vierteljahressch. f. pr. Pharm.* **16** [1867], 92; BOURGOIN, BOUCHUT, *Journal de Pharmacie et de Chimie* [4] **12**, 313; *Bl.* [2] **15**. 16; BOURGOIN, *Bl.* [2] **16**, 59; KEUSSLER, *J.* **1878**, 966; TSCHIRCH, HIEPE, *Ar.* **238**, 435, 442 ff. Jedoch ist reines Chrysophanol aus „Senna-Chrysophansäure“ noch nicht isoliert worden[1]). Ältere Literatur über „Senna-Chrysophansäure“ s. bei LUDWIG, *Ar.* **169** [1864], 42; neuere bei TSCHIRCH, Handb. d. Pharmakognosie, 2. Bd., 2. Abt. [Leipzig 1917], S. 1415 ff.

Zusammenstellung und Würdigung alter Angaben über Präparate, die hauptsächlich aus Chrysophanol bestanden haben dürften: BRANDES, *Ar.* **56** [1836], 12; SCHLOSSBERGER, DOEPPING, *A.* **50** [1844], 196; besonders *Gm.* **4** [1866], 1102 ff.

Bildung. Durch Oxydation des Chrysophansäureanthrons $C_{15}H_{12}O_3$ bezw. des diese Verbindung enthaltenden natürlichen Chrysarobins (vgl. S. 335) mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Alkali (LIEBERMANN, SEIDLER, *B.* **11**, 1606; *A.* **212**, 31, 36; JOWETT, POTTER, *Soc.* **81**, 1580; HESSE, *A.* **309**, 61; TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar.* **240**, 606), unter Bildung von H_2O_2 (MANCHOT, *A.* **314**, 191). Entsteht in reinem Zustande beim Kochen des Glykosids Chrysophanein $C_{21}H_{20}O_9$ (Syst. No. 4776) mit verd. Schwefelsäure und Alkohol (GILSON, *Arch. internat. de Pharmacodynamie et de Thérapie* **14**, 489). — Tritt nach Verfütterung von Chrysarobin im Harn auf (LEWIN, ROSENTHAL, *Virchows Arch. f. Anat. u. Physiol.* **85**, 124; *B.* **14**, 2700).

Darstellung. Das natürlich vorkommende Chrysophanol wird, ebenso wie das aus natürlichem Chrysarobin (vgl. S. 335) gewonnene, meist von einem Trioxymethylanthrachinon-monomethyläther[2]) (OESTERLE, *Ar.* **243**, 442; vgl. auch GILSON, *Arch. intern. Pharm. Thér.* **14**, 495), dem es in mancher Hinsicht ähnlich ist, begleitet. Auf solche Gemische beziehen sich daher die meisten Angaben der Literatur vor 1905. — Darstellung von Roh-Chrysophansäure. a) Aus Rhabarber. Man erschöpft chinesischen Rhabarber erst mit 70%igem, dann mit 95%igem Alkohol im Perkolator und engt das Perkolat unter vermindertem Druck bei höchstens 70° ein. Den entstandenen zähen Sirup trocknet man im dampfgeheizten Exsiccator über CaO. Der so erhaltene Extrakt wird zerrieben und im Soxhlet-Apparat mit wasserfreiem Äther mehrfach extrahiert. Man dampft die ätherischen Extrakte ein, krystallisiert den Rückstand aus heißem Alkohol um und behandelt die Krystalle mit 5%iger Sodalösung, die Emodin und Rhein aufnimmt und rohe Chrysophansäure hinterläßt (TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar.* **240**, 599). b) Aus Handels-Chrysarobin. Man löst unter Erwärmen 100 g Chrysarobin in 4 Liter 10%iger Kalilauge und saugt hierauf mindestens 16 Stdn. einen Luftstrom hindurch. Nachdem die Flüssigkeit weinrot geworden und jede Spur von grüner Fluorescenz verschwunden ist, neutralisiert man mit Salzsäure. Der Niederschlag wird zuerst unter Dekantation, dann auf dem Filter gewaschen, auf dem Wasserbad getrocknet und im Extraktionsapparat mit heißem Petroläther (Kp: 60—90°) 6—9 Tage lang ausgezogen. Man destilliert den Petroläther ab und krystallisiert den Rückstand aus siedendem Benzol um (GRANDIS, *Annali di chimica e di farmacol.* [4] **15**, 4; *J.* **1892**, 1654). — Reindarstellung. Reines Chrysophanol aus Roh-Chrysophansäure dürfte erst OESTERLE (*Ar.* **243**, 437) dargestellt haben, der nach Entmethylierung durch $AlCl_3$ in Benzol das Chrysophanol vom entstandenen Emodin durch Fällen der benzolischen Lösung mit Petroläther, Acetylieren und folgendes Verseifen abtrennen konnte[3]). Reinigung der aus Rheum

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] hat TUTIN (*Soc.* **103**, 2022) in Sennesblättern vergeblich Chrysophanol gesucht. Er hält es für möglich, daß den Angaben der Literatur Gemische von Rhein (Chrysazin-carbonsäure-(3), Syst. No. 1460) und Aloeemodin (3-Oxymethyl-chrysazin, S. 524) zugrunde liegen.

[2]) Dieser Begleiter wurde von OESTERLE, JOHANN (*Ar.* **248**, 484) nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] als Rheumemodin-monomethyläther (Physcion, S. 522) erkannt.

[3]) Eine kritische Würdigung der vorgeschlagenen Methoden zur Isolierung von Chrysophanol aus Roh-Chrysophansäure gibt nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] EDER (*Ar.* **253**, 10 ff.). Ihm zufolge wird die Entmethylierung besser mit konz. Schwefelsäure bei 160° (nach OESTERLE, JOHANN, *Ar.* **248**, 479; TSCHIRCH, WEIL, *Ar.* **250**, 27; TSCH., RUSZKOWSKI, *Ar.* **251**, 128) oder mit Eisessig und Salzsäure bei 190° (nach FISCHER, FALCO, GROSS, *J. pr.* [2] **83**, 211; FI., GR., *J. pr.* [2] **84**, 371) vorgenommen.

Rhaponticum erhaltenen Chrysophansäure durch Acetylierung und folgende Verseifung: HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 343.

Physikalische Eigenschaften. Chrysophanol krystallisiert aus Alkohol, Benzol oder Ligroin in goldgelben bis braungelben Schuppen oder Blättchen; sublimiert in Nadeln. F: 195—196° (GILSON, *Arch. internat. de Pharmacodynamie et de Thérapie* **14**, 489; HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 343), 196° (OESTERLE, *Ar.* **243**, 438). Schmelzpunkte von Gemischen aus Chrysophanol und Physcion: GILSON; vgl. auch TSCHIRCH, CRISTOFOLETTI, *Ar.* **243**, 451. Chrysophanol sublimiert größtenteils unzersetzt (BRANDES, *Ar.* **56**, 17; KUBLY, *Ar.* **184**, 11). Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther (BRANDES, *Ar.* **56**, 17), leicht in heißem Alkohol und Aceton, in Eisessig und Chloroform; kaum löslich in Ligroin, Petroläther (HESSE, *A.* **291**, 307), leicht in heißem Benzol (HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 344). Löslichkeit nach im Jahre 1893 von LILIENTHAL angestellten Versuchen: HESSE, *A.* **388**, 101. Löst sich in konz. Schwefelsäure unzersetzt mit tiefroter Farbe (BR.; H., *A.* **291**, 307). Optische Absorption der äther. und der ammoniakalischen Lösungen: TSCHIRCH, *Ber. Dtsch. Pharmaceut. Ges.* **8**, 189, 208; TSCH., HEUBERGER, *Ar.* **240**, 604. Absorption der schwefelsauren Lösung: LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2330; *A.* **240**, 295; TSCH., HEU. — Chrysophanol ist fast geschmacklos und reagiert nicht sauer (HESSE, *A.* **284**, 194). Ist eine sehr schwache Säure; löst sich in wäßr. Ammoniak nur langsam unter Zersetzung; sehr leicht löslich in Natron- und Kalilauge mit dunkelroter Farbe; wird von Alkalicarbonaten nur beim Kochen aufgenommen (THANN, *A.* **107**, 330; ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **107**, 380; *B.* **2**, 373; HESSE, *A.* **309**, 38, 40). Wird daher von der äther. Lösung nicht an K_2CO_3-Lösung abgegeben, und die alkal. Lösungen werden durch CO_2 gefällt (HESSE, *A.* **309**, 38). Färbt Eisen- und Tonerde-Beizen nicht an, wohl aber SCHEURERsche Beizen (LIE., v. KO., *A.* **240**, 254, 294; LIE., *B.* **35**, 1495).

Chemisches Verhalten. Chrysophanol bleibt bei längerem Stehen an der Luft in alkal. Lösung unverändert (TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar.* **240**, 607). Die kirschrote Lösung in Natron- oder Kalilauge färbt sich beim Eindampfen (THANN, *A.* **107**, 330; ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **107**, 380) sowie bei Zugabe überschüssiger konz. Lauge (TSCH., HEU.) violettblau. Wird von schmelzendem Kali unter Blaufärbung zersetzt (WARREN DE LA RUE, MÜLLER, *Soc.* **10**, 303; *J. pr.* [1] **73**, 445; Ro.). — Oxydative Bildung eines roten Farbstoffs beim Erhitzen von Chrysophanol mit konz. Lauge auf 195°: ROSENSTIEHL, *C. r.* **79**, 766. Chrysophanol wird in Gegenwart von Alkali durch Glykose reduziert (W. DE LA R., MÜ.). Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub 2-Methyl-anthracen (GRAEBE, LIEBERMANN, *B.* **1**, 104; *A. Spl.* **7**, 309; LIE., FISCHER, *B.* **8**, 1103; *A.* **183**, 158, 169). Wird bei längerem Kochen mit Zinkstaub und Ammoniak (LIEBERMANN, *B.* **21**, 439), beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (HESSE, *A.* **284**, 194) oder mit Zinn, Salzsäure und Eisessig (LIE., *B.* **21**, 436) zu Chrysophansäureanthron $C_{15}H_{12}O_3$ (S. 335) reduziert. — Liefert mit benzolischer HI-Lösung eine Jod-Jodwasserstoffverbindung des Chrysophansäureanthrons (LIE., MAMLOCK, *B.* **38**, 1786, 1795). — Wird von rauchender Salpetersäure in ein Tetranitroderivat verwandelt (LIE., GIESEL, *B.* **8**, 1649; *A.* **183**, 175; vgl. auch W. DE LA R., MÜ., *Z.* **1862**, 294; *J.* **1862**, 324). Wird von Brom und Wasser bei 100—130° langsam in eine rotgelbe krystallinische Verbindung übergeführt, die wohl als Tetrabromchrysophanol $C_{15}H_6O_4Br_4$ aufzufassen ist [schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Eisessig, leicht in CS_2] (SKRAUP, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **70** II, 240; *J.* **1874**, 899). — Beim Erhitzen von Chrysophanol mit konz. Ammoniak auf 150° entstehen ein Oxy-amino-methyl-anthrachinon (Syst. No. 1878) und dessen Monoimid (LIEBERMANN, FISCHER, *B.* **8**, 1105; LIE., TROSCHKE, FISCHER, *A.* **183**, 218, 220; vgl. SCHOLL, PARTHEY, *B.* **39**, 1203 Anm.). Das Oxy-amino-methyl-anthrachinon entsteht auch bei längerem Stehenlassen von Chrysophanol mit wäßr. Ammoniak (HESSE, *A.* **309**, 40). Beim Erwärmen von Chrysophanol mit PCl_5 entsteht ein Produkt, das mit Wasser Chrysophanol zurückbildet (W. DE LA R., MÜ., *Z.* **1862**, 293; *J.* **1862**, 324).

Physiologisches und Pharmazeutisches[1]. Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit der Frage, ob die „Chrysophansäure" an der physiologischen (insbesonders der purgativen) Wirkung der Anthraglykosid-Drogen (Senna, Rhabarber, Frangula) wesentlich beteiligt ist. Versuche mit einheitlichem Chrysophanol scheinen indes vor 1910 nicht beschrieben worden zu sein. In neuerer Zeit hält TSCHIRCH (Handb. d. Pharmakognosie, 2. Bd., 2. Abt. [Leipzig 1917], S. 1365; vgl. auch *Schweiz. Wochensch. f. Chemie u. Pharmacie* **37** [1899], 450) Chrysophanol für purgierend, aber schwächer als Rheumemodin und Aloeemodin. Anwendung von „Chrysarobinum oxydatum" gegen Psoriasis: UNNA, *P. C. H.* **38**, 737; **39**, 125. Chrysophanol ist in Frankreich offizinell (Codex medicamentarius Gallicus 1908, p. 151).

Farbenreaktionen. 0,05—0,1 g Chrysophanol geben mit 0,2—0,3 g Natriumsuperoxydhydrat und 5 ccm Alkohol nach 4—6 Minuten eine kirschrote Farbe (ALVAREZ, *Chem. N.* **94**, 297). Fügt man eine Lösung von 50 mg Chrysophanol in 10 ccm 90%igem Alkohol zu

---

[1]) Vgl. hierzu aus der Literatur nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910]: LÉGER, *Journ. de Pharmacie et de Chimie* [7] **5**, 588; UNNA, *Dermatologische Wochenschr.* **62**, 121, 128.

5 ccm 5%iger wäßr. Nickelacetatlösung, so tritt eine rosenrote Farbe, aber keine Fällung auf (BRISSEMORET, COMBES, *Journal de Pharmacie et de Chimie* [6] **25**, 55).

Bariumsalz $BaC_{15}H_8O_4 + 3H_2O$ (bei 100°). Rote Flocken (aus Alkohol) (HESSE, *A.* **309**, 39).

Chrysophanolmonomethyläther, Chrysophansäuremonomethyläther $C_{16}H_{12}O_4 = (O:)_2C_{15}H_8(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Chrysophanol, gelöst in Kalilauge, mit Dimethylsulfat, neben anderen Produkten (OESTERLE, *Ar.* **243**, 438). — Hellorangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 204°. In konz. Schwefelsäure gelbrot löslich. Löslich in heißer Natronlauge.

Chrysophanoldimethyläther, Chrysophansäuredimethyläther $C_{17}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von Chrysophanol, gelöst in Kalilauge, mit Dimethylsulfat, neben anderen Verbindungen (OE., *Ar.* **243**, 439). — Gelborangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195°. Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol und in einer wäßr. Lösung von Pyridin, sehr wenig löslich in heißem Wasser, Äther, Petroläther. In konz. Schwefelsäure rot löslich. — Läßt sich mit $AlCl_3$ zu Chrysophanol verseifen.

Chrysophanolmonoacetat, Chrysophansäuremonoacetat $C_{17}H_{12}O_5 = (O:)_2C_{15}H_8(OH)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Chrysophanol und Essigsäureanhydrid bei 85° (HESSE, *A.* **309**, 39). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 152°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung braunrote, mit Alkali rote Färbung.

Chrysophanolmethylätheracetat, Chrysophansäuremethylätheracetat $C_{18}H_{14}O_5 = (O:)_2C_{15}H_8(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Chrysophanolmonomethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (OESTERLE, *Ar.* **243**, 439). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204—205°.

Chrysophanoldiacetat, Chrysophansäurediacetat $C_{19}H_{14}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von Chrysophanol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (OESTERLE, *Ar.* **243**, 438). Beim Erwärmen von Chrysophanol mit Acetylchlorid (ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **84**, 439). — Blaßgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 208° (OE.), 206° (JOWETT, POTTER, *Soc.* **81**, 1584).

Tetranitrochrysophanol, Tetranitrochrysophansäure $C_{15}H_6O_{12}N_4 = (O:)_2C_{15}H_4(NO_2)_4(OH)_2$. *B.* Durch Erwärmen von Chrysophanol mit rauchender Salpetersäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **8**, 1648; *A.* **183**, 175). — Gelbe, sehr schmale Blättchen oder Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen (L., G.); fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Essigsäure (L., G.). Färbt Beizen nur schwach an (L., *B.* **35**, 1497). Starke Säure; die Salze krystallisieren schlecht und sind in Wasser meist leicht löslich (L., G.). — Wird von NH_3 sofort zersetzt (L., G.). Durch K_2S entsteht ein blaues, amorphes Reduktionsprodukt (L., G.). — $K_2C_{15}H_4O_{12}N_4 + xH_2O$. Dünne rote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (L., G.). — $MgC_{15}H_4O_{12}N_4 + xH_2O$. Ziemlich schwer lösliches, rotes Krystallpulver (L., G.). — $CaC_{15}H_4O_{12}N_4 + xH_2O$. Feine rote Nadeln (aus Alkohol) (L., G.).

11. ***4.6- oder 4.7-Dioxy-2-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_4 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure auf 4.2'- oder 5.2'-Dioxy-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1440) (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1638). — Gelbes Pulver (aus Eisessig). F: 284°. Löslich in Soda- und in Ammoniaklösung mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

12. ***5.7-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, 6-Methyl-purpuroxanthin*** $C_{15}H_{10}O_4$ $CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *V.* In der Wurzelrinde von Morinda umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **65**, 863). — *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen auf 110° von 4 g 3.5-Dioxy-benzoesäure mit 15 g 4-Methyl-benzoesäure und 200 g konz. Schwefelsäure (MARCHLEWSKI, *Soc.* **63**, 1142). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Sehr ähnlich dem Rubiadin (M.). F: 267° (M.), 269° (P., H.). Schwer löslich in Benzol, Äther, leichter in Eisessig, Alkohol (P., H.).

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165—167° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **65**, 863).

13. ***5.8-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, 6-Methyl-chinizarin*** $C_{15}H_{10}O_4 = CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man erhitzt 5—10 Stdn. das Anhydrid der 4-Methyl-phthalsäure mit der äquimolekularen Menge Hydrochinon und konz. Schwefelsäure auf 140—160° (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **33**, 1634). — Orangefarbene Blätter (aus Alkohol + Benzol), rubinrote Nadeln (aus viel Alkohol). F: 165°. Die geschmolzene und wieder erstarrte Substanz schmilzt — wie auch die sublimierte — bei 175°. Schwer löslich in Äther und Alkohol, leichter in Eisessig, Aceton und Benzol. In Natronlauge mit violettroter Farbe schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rosarot.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = CH_3\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 204°; leicht löslich in Benzol (v. N., *B.* **33**, 1635).

14. ***6.7-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, 6-Methyl-hystazarin*** $C_{15}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man erhitzt das Anhydrid der 4-Methyl-phthalsäure mit 1 Tl. Brenzcatechin und 8—10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 165° und zuletzt auf 185°, nebenher entsteht etwas 6 oder 7-Methyl-alizarin (s. u.) (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **33**, 1631). — Gelbe mikroskopische Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 320—340°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sonst unlöslich. — Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht 2-Methyl-anthracen.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208°; löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton usw. (v. N., *B.* **33**, 1634).

15. ***6.8-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, 7-Methyl-purpuroxanthin*** $C_{15}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* siehe bei 5.7-Dioxy-1-methyl-anthrachinon (S. 469) (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *Soc.* **69**, 69). — Beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure entsteht Benzol-tricarbonsäure-(1.2.4).

16. ***5.6- oder 7.8-Dioxy-2-methyl-anthrachinon, 6 oder 7-Methyl-alizarin*** $C_{15}H_{10}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man erhitzt das Anhydrid der 4-Methyl-phthalsäure mit 1 Tl. Brenzcatechin und 8—10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 165° und zuletzt auf 185°, daneben entsteht viel 6-Methyl-hystazarin (s. o.) (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **33**, 1631). — Orangerote Nadeln (aus Essigsäure oder Essigester). F: 216°. Unzersetzt sublimierbar. Leicht löslich in siedendem Eisessig, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, schwer in Äther, Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Diacetat $C_{19}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176°; leicht löslich in heißem Alkohol (v. N., *B.* **33**, 1632).

17. ***Morindadiol*** $C_{15}H_{10}O_4$ und ***Soranjidiol*** $C_{15}H_{10}O_4$, die vielleicht als Dioxymethyl-anthrachinone anzusehen sind, s. Syst. No. 4865.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_4$.

1. ***γ-Oxy-α.β.δ-trioxo-α.δ-diphenyl-butan, Benzoylformoin*** bezw. ***α.β-Dioxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen*** bezw. ***β.γ-Dioxy-α.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-β-butylen*** $C_{16}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot C(OH):C(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH):C(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man löst die Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot OH$ (Bd. VII, S. 671) in verd. Sodalösung und säuert die Lösung an (SÖDERBAUM, *B.* **24**, 1386; ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* **24**, 3034). Man trägt 10 Tle. der Verbindung $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot OH$ in eine Lösung von 1 Tl. KCN in 50%igem Alkohol ein (A., S., *B.* **25**, 3470). Man läßt 1 Tl. KCN, gelöst in wenig 50%igem Alkohol, auf 10 Tle. Phenylglyoxal einwirken (A., S., *B.* **24**, 3034; *Öf. Sv.* **1893**, 31). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 175—176° (A., S., *Öf. Sv.* **1893**, 31), 180° (EVANS, *Am.* **35**, 122). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in heißem Benzol (S., *B.* **24**, 1386). — Wird durch kalte konz. Salpetersäure zu Diphenyltetraketon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ oxydiert (A., S., *B.* **24**, 3034). Geht beim Kochen mit überschüssiger konz. Kalilauge in Mandelsäure über (A., S., *Öf. Sv.* **1893**, 32). Liefert bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol die Anhydride des Benzoylformoinmonoxims und Benzoylformoindioxims

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot CO \cdot C \cdot C_6H_5$ und $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH \cdot CO \cdot C \cdot C_6H_5$ (ringförmig: O———N) (Syst. No. 4298), β.γ-Dioxo-α.δ-dioximino-α.δ-diphenyl-butan (Bd. VII, S. 894) (A., S., *B.* **25**, 3470) und α-Oxy-β-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen (s. u.) (A., *B.* **27**, 706). Färbt infolge Bildung innerer Komplexsalze Metallbeizen an, z. B. Eisenoxydbeize schwarzbraun (WERNER, *B.* **41**, 1070).

Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$. *B.* Entsteht neben α.β-Diacetoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen beim Kochen von Benzoylformoin mit Essigsäureanhydrid (ABENIUS, *B.* **27**, 719). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). F: 124—125°.

α-Oxy-β-methoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{17}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot C(OH):C(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten von HCl in eine methylalkoholische Lösung von Benzoylformoin (ABENIUS, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **20** II, No. 2, S. 20; *B.* **27**, 715). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 181—182°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton. — HNO_3 oxydiert zu Diphenyltetraketon.

β-Oxy-α-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot C(O \cdot C_2H_5):C(OH) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Eintragen von α.β-Diäthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen in konz. Schwefelsäure (ABENIUS, *B.* **27**, 717). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 137—138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Äther und Natronlauge. — HNO_3 erzeugt kein Tetraketon. Beim Schütteln mit 1 Mol.-Gew.

Bromwasser entsteht δ-Brom-δ-äthoxy-α.β.γ-trioxo-α.δ-diphenyl-butan $C_6H_5\cdot CBr\cdot(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 894).

α-Oxy-β-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{18}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot C(OH):C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten von trocknem HCl in eine Lösung von 1 Tl. Benzoylformoin in 15—20 Tln. Alkohol (ABENIUS, *B.* **27**, 712). — Prismen (aus Alkohol) (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3471). F: 215° (A.). Leicht löslich in warmem Aceton, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Äther und Eisessig (A., S.). Löst sich in verd. Natronlauge und wird daraus durch CO_2 gefällt (A.). Konz. Salpetersäure oder Bromwasser oxydieren zu Diphenyltetraketon (A.).

α-Methoxy-β-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{19}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CH_3):C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen des α-Oxy-β-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen mit Natriummethylat, CH_3I und Methylalkohol (ABENIUS, *B.* **27**, 718). — Undeutliche Krystalle (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin.

α.β-Diäthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{20}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus α-Oxy-β-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen mit Natriumäthylat, C_2H_5I und Alkohol (ABENIUS, *B.* **27**, 717). — Glänzende Krystalle (aus Alkohol). F: 83—84°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer in Ligroin.

α-Oxy-β-isoamyloxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{21}H_{22}O_4 = C_6H_5\cdot C(OH):C(O\cdot C_5H_{11})\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Benzoylformoin, Isoamylalkohol und rauchender Salzsäure (ABENIUS, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **20** II, No. 2, S. 22; *B.* **27**, 716). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin.

α-Oxy-β-benzyloxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{23}H_{18}O_4 = C_6H_5\cdot C(OH):C(O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182° bis 183°; *sehr leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Benzol, schwerer in Ligroin* (ABENIUS, *B.* **27**, 716).

β-Methoxy-α-acetoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{19}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(O\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Oxy-β-methoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (ABENIUS, *B.* **27**, 715). — Glänzende Prismen (aus Alkohol). F: 95°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol.

β-Äthoxy-α-acetoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei kurzem Kochen von α-Oxy-β-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen mit Essigsäureanhydrid (ABENIUS, *B.* **27**, 713). — Prismen (aus Alkohol). F: 121—122°. — Wird durch Kochen mit Kalilauge in Essigsäure und α-Oxy-β-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen zerlegt. Diese Verseifung erfolgt auch beim Zusatz von rauchender Salzsäure zur warmen alkoh. Lösung.

α-Äthoxy-β-acetoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{20}H_{18}O_5 = C_6H_5\cdot C(O\cdot C_2H_5):C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf β-Oxy-α-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen (ABENIUS, *B.* **27**, 718). — Prismen (aus Alkohol). F: 114° bis 115°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol, schwer in Ligroin.

α.β-Diacetoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-diphenyl-α-butylen $C_{20}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei 15 Minuten langem Kochen von Benzoylformoin mit Essigsäureanhydrid (ABENIUS, *B.* **27**, 719). — Tafeln (aus Alkohol). F: 158°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin. — Wird durch siedende Kalilauge in Benzoylformoin und Essigsäure zerlegt.

γ-Oxy-α.β.δ-trioxo-α.δ-bis-[4-brom-phenyl]-butan, 4.4′-Dibrom-benzoylformoin $C_{16}H_{10}O_4Br_2 = C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4Br$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eintragen der Verbindung $C_6H_4Br\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot OH$ (Bd. VII, S. 674) in eine alkoh.-wäßr. Lösung von KCN (ABENIUS, SÖDERBAUM, *B.* **25**, 3476). — Prismen oder rechteckige Tafeln (aus Benzol oder CS_2). F: 180°. — Konz. Salpetersäure erzeugt das Hydrat des α.β.γ.δ-Tetraoxo-α.δ-bis-[4-brom-phenyl]-butans (Bd. VII, S. 895).

δ-Brom-δ-äthoxy-α.β.γ-trioxo-α.δ-diphenyl-butan $C_{18}H_{15}O_4Br = C_6H_5\cdot CBr(O\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ s. Bd. VII, S. 894.

2. ***α′-Oxy-4¹.4′¹.α-trioxo-4.4′-dimethyl-dibenzyl, Benzoin-dialdehyd-(4.4′)*** $C_{16}H_{12}O_4 = OHC\cdot C_6H_4\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Man versetzt eine kalt gesättigte alkoh. Lösung von Terephthaldialdehyd mit einer kalt gesättigten Lösung von KCN und wäscht den erhaltenen Niederschlag mit schwefelsäurehaltigem Wasser (OPPENHEIMER, *B.* **19**, 1814; vgl. GRIMAUX, *C. r.* **83**, 826; *J.* **1876**, 490). — Amorphes Pulver. F: 170—174° (G.).

Unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in siedendem Alkohol (G.). Liefert bei der Oxydation mit kalter alkal. Kaliumpermanganatlösung Benzoin-dicarbonsäure-(4.4'), mit Chromsäuremischung Terephthaldialdehyd und Terephthalsäure (O.). Reduziert in der Kälte alkal. Silberlösung mit Spiegelbildung (O.). Löst sich in Natronlauge, dabei in Benzoin-dicarbonsäure-(4.4'), p-Xylylenglykol, Terephthalsäure usw. zerfallend (O.).

3. ***5.6-Dioxy-1-oxo-2-[2-oxy-benzal]-hydrinden, 5.6-Dioxy-2-[2-oxy-benzal]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-benzal]-hydrindon-(1), 5.6-Dimethoxy-2-salicylal-hydrindon-(1) $C_{18}H_{16}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 5 g Salicylaldehyd und 5 g 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) mit 5 g konz. Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1095). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 211° sich zu zersetzen, schmilzt bei 225° unter stürmischer Zersetzung. In Alkali und Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. — Natriumamalgam reduziert zu 1-Oxy-5.6-dimethoxy-2-[2-oxy-benzyl]-hydrinden. — $C_{18}H_{16}O_4 + HCl$. Ziegelrote Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. Verliert HCl über Kaliumhydroxyd. — $KC_{18}H_{15}O_4$. Ziegelrote Nadeln.

5.6-Dimethoxy-2-[2-acetoxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{20}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Digerieren von 5.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-benzal]-hydrindon-(1) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (P., R., *Soc.* **91**, 1095). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180°.

4. ***5.6-Dioxy-1-oxo-2-[4-oxy-benzal]-hydrinden, 5.6-Dioxy-2-[4-oxy-benzal]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_4 = (HO)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

5.6-Dimethoxy-2-[4-methoxy-benzal]-hydrindon-(1), 5.6-Dimethoxy-2-anisal-hydrindon-(1) $C_{19}H_{18}O_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2<^{CH_2}_{CO}>C:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus Anisaldehyd und 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) in Alkohol durch wenig konz. wäßr. Kalilauge (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1102). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 188°. — $C_{19}H_{18}O_4 + HCl$. Orangerote Nadeln.

5. ***5.8-Dioxy-1.2-dimethyl-anthrachinon, 5.6-Dimethyl-chinizarin*** $C_{16}H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

5.8-Diphenoxy-1.2-dimethyl-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 5.8-Dichlor-1.2-dimethyl-anthrachinon mit NaOH und Phenol (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 1315). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 214°. Leicht löslich in Benzol, Xylol, Nitrobenzol, schwer in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

5.8-Bis-phenylthio-1.2-dimethyl-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 5.8-Dichlor-1.2-dimethyl-anthrachinon mit NaOH und Thiophenol (H., N., W., *Soc.* **95**, 1316). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Xylol, Nitrobenzol, schwer in Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau.

6. ***4.6- oder 4.7-Dioxy-1.3-dimethyl-anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO(CH_3)_2C_6H(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf die Lösung von 4.2'- oder 5.2'-Dioxy-3'.5'-dimethyl-benzophenon-carbonsäure-(2) in Schwefelsäure (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1640). — Nadeln (aus Eisessig). F: 270°. Löslich in Soda oder Ammoniak mit orangeroter, in Schwefelsäure mit blauroter Farbe.

7. ***5.8-Dioxy-1.3-dimethyl-anthrachinon, 5.7-Dimethyl-chinizarin*** $C_{16}H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

5.8-Diphenoxy-1.3-dimethyl-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 5.8-Dichlor-1.3-dimethyl-anthrachinon mit NaOH und Phenol (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 1317). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 186°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett.

5.8-Bis-phenylthio-1.3-dimethyl-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 5.8-Dichlor-1.3-dimethyl-anthrachinon mit Thiophenol und NaOH (H., N., W., *Soc.* **95**, 1318). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 207°. Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen grün.

8. ***5.8-Dioxy-1.4-dimethyl-anthrachinon, 5.8-Dimethyl-chinizarin*** $C_{16}H_{12}O_4$ $= (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

5.8-Diphenoxy-1.4-dimethyl-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_4 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man kocht 5.8-Dichlor-1.4-dimethyl-anthrachinon mit Phenol in Gegenwart von NaOH (H., N., W., *Soc.* **95**, 1319). — Gelbe Nadeln. F: 154°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

5.8-Bis-phenylthio-1.4-dimethyl-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_2S_2 = (CH_3)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(S\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Kochen von 5.8-Dichlor-1.4-dimethyl-anthrachinon mit Thiophenol in Gegenwart von NaOH (H., N., W., *Soc.* **95**, 1319). — Dunkelrote Nadeln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

9. ***3.7-Dioxy-1.5-dimethyl-anthrachinon, 4.8-Dimethyl-anthraflavinsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO\cdot(CH_3)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Neben 3.7-Dimethyl-anthrarufin und Dimethylbenzdioxyanthrachinon beim Erhitzen von 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure; man behandelt das Produkt mit Barytwasser, filtriert von ungelöstem Bariumsalz des 3.7-Dimethyl-anthrarufins ab, zersetzt die Lösung mit Salzsäure und behandelt den Niederschlag mit siedendem Alkohol, der Dimethylbenzdioxyanthrachinon löst, während 4.8-Dimethyl-anthraflavinsäure ungelöst bleibt (v. KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **18**, 2140; *A.* **240**, 277). — Sublimiert in gelben Blättchen oder Nadeln. Schmilzt nicht bei 360° (v. K., N., *B.* **18**, 2140; *A.* **240**, 277). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol und Eisessig (v. K., N., *B.* **18**, 2140). Löst sich in Alkalien und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (v. K., N., *B.* **18**, 2140; *A.* **240**, 278). Verhält sich ganz wie Anthraflavinsäure; färbt nicht Beizen (v. K., N., *B.* **18**, 2140; *A.* **240**, 278).

Das Acetylderivat krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadeln, die bei 223° schmelzen (v. K., N., *B.* **18**, 2140).

10. ***3.5-Dioxy-1.7-dimethyl-anthrachinon, Dimethyl-metabenzdioxyanthrachinon, Dimethyl-benzdioxyanthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO\cdot(CH_3)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* s. o. bei 4.8-Dimethyl-anthraflavinsäure (v. KOSTANECKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **18**, 2141; *A.* **240**, 278). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert in Nadeln (v. K., N., *B.* **18**, 2141). F: 213° (v. K., N., *B.* **18**, 2141; *A.* **240**, 278). Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Benzol (v. K., N., *B.* **18**, 2141; *A.* **240**, 278). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber, in Alkali mit goldgelber Farbe (v. K., N., *B.* **18**, 2141). Färbt Beizen nicht (v. K., N., *B.* **18**, 2141).

Das Acetylderivat krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadeln, die bei 188° schmelzen (v. K., N., *B.* **18**, 2141).

11. ***1.5-Dioxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, 2.6-Dimethyl-anthrarufin*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO\cdot(CH_3)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 110—140°, neben 1.7-Dioxy-2.6-dimethyl-anthrachinon und 3.7-Dioxy-2.6-dimethyl-anthrachinon (JOWETT, POTTER, *Soc.* **83**, 1333). — Scharlachrote Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 224—225°. Unlöslich in Ammoniak, löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. — Wird durch Erhitzen mit CH_3I und $CH_3\cdot ONa$ nicht verändert.

12. ***1.7-Dioxy-2.6-dimethyl-anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO\cdot(CH_3)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Durch 7—10-stdg. Erhitzen von 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 110—140° als Hauptprodukt (J., P., *Soc.* **83**, 1331). — Goldgelbe Blättchen (aus Äthylacetat), die unterhalb 300° nicht schmelzen. Schwer löslich in wäßr. Sodalösung, löslich in wäßr. Alkalien und in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. — Liefert einen Monomethyläther und ein Diacetat (s. u.).

1-Oxy-7-methoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon $C_{17}H_{14}O_4 = CH_3\cdot O\cdot(CH_3)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 1.7-Dioxy-2.6-dimethyl-anthrachinon mit Methyljodid und Natriummethylatlösung im geschlossenen Rohr auf 100° (J., P., *Soc.* **83**, 1332). — Goldgelbe Nadeln (aus heißem Essigester). F: 214—215°.

7-Methoxy-1-acetoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon $C_{19}H_{16}O_5 = CH_3\cdot O\cdot(CH_3)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxy-7-methoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (J., P., *Soc.* **83**, 1332). — Hellgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 195—196°.

1.7-Diacetoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon $C_{20}H_{16}O_6 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot(CH_3)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 1.7-Dioxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, Acetanhydrid und Natriumacetat (J., P., *Soc.* **83**, 1332). — Gelbe Nadeln. F: 215°.

13. ***3.7-Dioxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, 3.7-Dimethyl-anthraflavinsäure*** $C_{16}H_{12}O_4 = HO\cdot(CH_3)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-4-methyl-benzoesäure mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 110—140°, neben 1.5-Dioxy-2.6-dimethyl-

anthrachinon und 1.7-Dioxy-2.6-dimethyl-anthrachinon (J., P., *Soc.* **83**, 1334). — Orangegelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 232°. Leicht löslich in Ammoniak unter Bildung einer roten Lösung. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe.

14. ***4.8-Dioxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, 3.7-Dimethyl-anthrarufin*** $C_{16}H_{12}O_4$ = HO·$(CH_3)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)$·OH. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben 4.8-Dimethyl-anthraflavinsäure und Dimethylbenzdioxyanthrachinon (S. 477) beim Erhitzen von 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure; man behandelt das Produkt mit Barytwasser, wobei das Bariumsalz des 3.7-Dimethyl-anthrarufins allein ungelöst bleibt (v. Kostanecki, Niementowski, *B.* **18**, 255, 2139; *A.* **240**, 276). — Gelbe, seideglänzende Nadeln (aus Benzol). F: 300° (v. K., N., *B.* **18**, 255). Sublimiert in orangeroten Nädelchen (v. K., N., *B.* **18**, 255). Färbt nicht Beizen (v. K., N., *B.* **18**, 255). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot und fluoresciert (v. K., N., *B.* **18**, 255).

4.8-Diacetoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon $C_{20}H_{16}O_6$ = CH_3·CO·O·$(CH_3)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)$·O·CO·$CH_3$. *B.* Aus 3.7-Dimethyl-anthrarufin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (v. K., N., *A.* **240**, 277). — Gelbe Täfelchen. F: 236—237°.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_4$.

1. ***β-Oxy-γ-oxo-α.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-α.δ-pentadien, α-Oxy-α.α'-bis-[4-oxy-benzal]-aceton*** $C_{17}H_{14}O_4$ = HO·C_6H_4·CH:CH·CO·C(OH):CH·C_6H_4·OH.

β-Phenoxy-γ-oxo-α.ε-bis-[4-methoxy-phenyl]-α.δ-pentadien, α-Phenoxy-α.α'-dianisal-aceton $C_{25}H_{22}O_4$ = CH_3·O·C_6H_4·CH:CH·CO·C(O·C_6H_5):CH·C_6H_4·O·CH_3. *B.* Aus α-Phenoxy-α-anisal-aceton und Anisaldehyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natronlauge (Stoermer, Wehln, *B.* **35**, 3558). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 136°. Löslich in Chloroform, Eisessig, heißem Alkohol, unlöslich in Petroläther. Konz. Schwefelsäure färbt die Eisessiglösung intensiv rot.

2. ***4-Acetyl-6-cinnamoyl-resorcin*** $C_{17}H_{14}O_4$ = C_6H_5·CH:CH·CO·$C_6H_2(OH)_2$·CO·CH_3. *B.* Aus 4.6-Diaceto-resorcin und Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von NaOH (Eijkman, Bergema, Henrard, *C.* **1905** I, 816). — Hellgelbe Nadeln. F: 192°.

5. γ-Oxy-α.β.δ-trioxo-α.δ-di-p-tolyl-butan, p-Toluylformoin bezw. α.β-Dioxy-γ.δ-dioxo-α.δ-di-p-tolyl-α-butylen bezw. β.γ-Dioxy-α.δ-dioxo-α.δ-di-p-tolyl-β-butylen $C_{18}H_{16}O_4$ = CH_3·C_6H_4·CO·CH(OH)·CO·CO·C_6H_4·CH_3 bezw. CH_3·C_6H_4·C(OH):C(OH)·CO·CO·C_6H_4·CH_3 bezw. CH_3·C_6H_4·CO·C(OH):C(OH)·CO·C_6H_4·CH_3.

B. Beim Eintragen der Verbindung CH_3·C_6H_4·CO·CH(OH)·N(OH)·CO·CH_3 (Bd. VII, S 680) in eine wäßr.-alkoh. Lösung von KCN (Abenius, Söderbaum, *B.* **25**, 3473). — Hochgelbe mikroskopische Nädelchen. F: 161°. Schwer löslich in kaltem Benzol, leicht in kaltem Alkohol und Äther. — Salpetersäure oxydiert zum Hydrat des α.β.γ.δ-Tetraoxo-α.δ-di-p-tolyl-butans (Bd. VII, S. 896).

α-Oxy-β-äthoxy-γ.δ-dioxo-α.δ-di-p-tolyl-α-butylen $C_{20}H_{20}O_4$ = CH_3·C_6H_4·C(OH):C(O·C_2H_5)·CO·CO·C_6H_4·CH_3 bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung von p-Toluylformoin (Abenius, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* **20** II, No. 2, S. 24; *B.* **27**, 716). — Blättchen (aus Ligroin). F: 145—146°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin.

6. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{20}O_4$.

1. ***γ-Oxy-α.β.δ-trioxo-α.δ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-butan*** $C_{20}H_{20}O_4$ = $(CH_3)_2C_6H_3$·CO·CH(OH)·CO·CO·$C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eintragen der Verbindung $(CH_3)_2^{1.5}C_6H_3[CO·CH(OH)·N(OH)·CO·CH_3]^2$ (Bd. VII, S. 686) in 40—50° warme Sodalösung (D: 1,14) (Abenius, Söderbaum, *B.* **25**, 3475). — Nadeln (aus Ligroin). F: 155°. Salpetersäure oxydiert zu α.β.γ.δ-Tetraoxo-α.δ-bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-butan (Bd. VII, S. 896).

2. ***γ-Oxy-α.β.δ-trioxo-α.δ-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-butan*** $C_{20}H_{20}O_4$ = $(CH_3)_2C_6H_3$·CO·CH(OH)·CO·CO·$C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus der Verbindung $(CH_3)_2^{1.4}C_6H_3[CO·CH(OH)·N(OH)·CO·CH_3]^2$ (Bd. VII, S. 686) und KCN in wäßr. Alkohol (Söderbaum, *B.* **27**, 662). — Mikroskopische, lebhaft schwefelgelbe Prismen. F: 164—168°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, CS_2 und Benzol, schwer in Ligroin. — Unbeständig. Salpetersäure oxydiert zum Hydrat des α.β.γ.δ-Tetraoxo-α.δ-bis-[2.5-dimethyl-phenyl]-butans (Bd. VII, S. 896).

3. ***γ-Oxy-α.β.δ-trioxo-α.δ-bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-butan*** $C_{20}H_{20}O_4$ = $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH(OH)\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Versetzen einer lauwarmen alkoh. Lösung von 20 Tln. der Verbindung $(CH_3)_2^{1.2}C_6H_3[CO\cdot CH(OH)\cdot N(OH)\cdot CO\cdot CH_3]^4$ (Bd. VII, S. 686) mit einer wäßr. Lösung von 1 Tl. KCN (SÖDERBAUM, *B.* **27**, 659). — Schwefelgelb, krystallinisch. F: 146°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol und heißem Benzol, sehr schwer in siedendem Ligroin. — Unbeständig. Beim Verdunsten der Lösung in Benzol, bei Zimmertemperatur, entstehen [3.4-Dimethyl-phenyl]-glyoxylsäure und 3.4-Dimethyl-benzoesäure. Salpetersäure erzeugt das Hydrat des *α.β.γ.δ*-Tetraoxo-*α.δ*-bis-[3.4-dimethyl-phenyl]-butans (Bd. VII, S. 896).

4. ***9.10-Dioxy-9².10²-dioxo-9.10-dipropyl-phenanthren-dihydrid-(9.10), 9.10-Dioxy-9.10-diacetonyl-phenanthren-dihydrid-(9.10), Diacetonphenanthrenchinon*** $C_{20}H_{20}O_4 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \qquad | \\ C_6H_4\cdot C(OH)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Entsteht neben Acetonphenanthrenchinon beim Versetzen eines Gemisches aus 50 g Phenanthrenchinon und 43 g reinem Aceton (aus der Verbindung mit $NaHSO_3$ abgeschieden) mit 2 ccm Kalilauge (D: 1,27); man läßt über Nacht stehen, wäscht dann die zerriebene Masse mit Äther und krystallisiert sie aus Aceton um (JAPP, MILLER, *B.* **17**, 2826; *Soc.* **47**, 13). Entsteht auch beim Versetzen einer kalten, konz. Lösung von Acetonphenanthrenchinon in Aceton mit konz. Kalilauge (J., M.). — Schiefe Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 187°. Wenig löslich in Lösungsmitteln. — Zersetzt sich rasch beim Kochen mit Essigsäure. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Anhydrid $C_{20}H_{18}O_3$ (s. u.).

Anhydrodiacetonphenanthrenchinon $C_{20}H_{18}O_3$, vielleicht: $\begin{matrix} C_6H_4\cdot C{-}CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \\ | \quad\ |{>}O \\ C_6H_4\cdot C{-}CH_2\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Diacetonphenanthrenchinon mit Essigsäureanhydrid; man kühlt rasch ab, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Äther und krystallisiert sie aus Benzol um (JAPP, MILLER, *B.* **17**, 2827; *Soc.* **47**, 16). — Prismen. F: 179—181°. — Nimmt kein Brom auf.

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_4$.

1. 1-Oxy-anthrachinon-aldehyd-(2) $C_{15}H_8O_4 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2(OH)\cdot CHO$.

4-Brom-1-oxy-anthrachinon-aldehyd-(2) $C_{15}H_7O_4Br = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C_6HBr(OH)\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-1-oxy-2-dibrommethyl-anthrachinon (durch Bromierung des 4-Brom-1-oxy-2-methyl-anthrachinons dargestellt) mit konz. Schwefelsäure und B_2O_3 auf 130° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 174984; *C.* **1906** II, 1371). — Die Lösung in Natronlauge ist violettrot.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_4$.

1. ***2-[2.5-Dioxy-benzal]-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-[2.5-dioxy-benzal]-hydrinden*** $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C{:}CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-[2.5-Dimethoxy-benzal]-indandion-(1.3) $C_{18}H_{14}O_4 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C{:}CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von *α.γ*-Diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 694) mit 2.5-Dimethoxy-benzaldehyd (S. 245) in Alkohol (KAUFFMANN, BURR, *B.* **40**, 2354). — Orangerote, ziegelrot fluorescierende Nadeln (aus Alkohol). F: 149°; leicht löslich in Benzol, Wasser, Eisessig, schwer in Äther, Ligroin, sehr wenig in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (K., B.). Über die Fluorescenz vgl. K., *B.* **40**, 2349; **41**, 4400.

2. ***2-[3.4-Dioxy-benzal]-indandion-(1.3), α.γ-Diketo-β-[3.4-dioxy-benzal]-hydrinden*** $C_{16}H_{10}O_4 = C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}C{:}CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von *α.γ*-Diketohydrinden (Bd. VII, S. 694) mit 1 Mol.-Gew. Protocatechualdehyd (S. 246) auf 110—120° (v. KOSTANECKI, *B.* **30**, 1185). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Phenol). F: 257° (Zers.). Sublimierbar. Die Lösung in Alkali ist rötlichviolett, wird jedoch bald mißfarbig. In konz. Schwefelsäure gelbrot löslich. Färbt Tonerdebeizen gelbstichig rot.

2-[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-indandion-(1.3) $C_{17}H_{12}O_4$ = $C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus $\alpha.\gamma$-Diketo-hydrinden und Vanillin (v. K., *B.* **30**, 1186). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin-Alkohol oder Eisessig). F: 212°. Löslich in Alkalien mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

2-[3-Methoxy-4-acetoxy-benzal]-indandion-(1.3) $C_{19}H_{14}O_5$ = $C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[4-Oxy-3-methoxy-benzal]-indandion-(1.3) durch Acetylierung (v. K., *B.* **30**, 1186). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 184° bis 185°.

2-[3.4-Diacetoxy-benzal]-indandion-(1.3) $C_{20}H_{14}O_6$ = $C_6H_4{<}{CO \atop CO}{>}C:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim kurzen Kochen von 2-[3.4-Dioxy-benzal]-indandion-(1.3) mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat (v. K., *B.* **30**, 1185). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig-Alkohol). F: 186°.

1) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_4$.

1. 2 oder 3-Oxy-5-benzoyl-naphthochinon-(1.4) $C_{17}H_{10}O_4$ =

$C_6H_5\cdot CO$-substituierter Benzolring mit $\cdot CO\cdot C\cdot OH : CH\cdot CO\cdot$ oder $\cdot CO\cdot CH : C\cdot OH\cdot CO\cdot$

bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen des entsprechenden Anilinobenzoylnaphthochinons (Syst. No. 1875) mit Kalilauge (KEGEL, *A.* **247**, 185). — Gelbe Nädelchen. F: 220—222° (Zers.).

2. 1.4-Diphenyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-diphenyl-benzochinon-(1.4) $C_{18}H_{12}O_4 = C_6H_5\cdot C{<}{CO\cdot C(OH) \atop C(OH)\cdot CO}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 14 ccm Oxalester, 16 ccm Phenylessigester, 5 g Natrium und 100 ccm Äther (FICHTER, *A.* **361**, 381). — Violettbraune Kryställchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 280—300°. Löslich in wäßr. Alkalien mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

3. [3.4-Dioxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[1-oxy-naphthyl-(2)]-α-propylen $C_{19}H_{14}O_4$ = $C_6H_4{<}{C(OH):C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2 \atop CH=\!=CH}$.

[4-Oxy-3-methoxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{20}H_{16}O_4$ = $C_6H_4{<}{C(OH):C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3 \atop CH=\!=CH}$. *B.* Aus 2-Aceto-naphthol-(1) (S. 149) und Vanillin in wäßr.-alkoh. Natronlauge (MIŁOBEDZKA, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **43**, 2164). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 190—191°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter, in verd. Natronlauge mit oranger Farbe.

[3.4-Dimethoxy-styryl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{21}H_{18}O_4$ = $C_6H_4{<}{C(OH):C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2 \atop CH=\!=CH}$. *B.* Durch Erwärmen von Veratrumaldehyd (S. 255) und 2-Aceto-naphthol-(1) in alkoh.-alkal. Lösung (BIGLER, v. KOSTANECKI, *B.* **39**, 4034). — Rote Prismen mit violettem Flächenschimmer (aus Alkohol). F: 134,5°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot.

[3.4-Dimethoxy-styryl]-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{23}H_{20}O_5$ = $C_6H_4{<}{C(O\cdot CO\cdot CH_3):C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2 \atop CH=\!=\!=\!=CH}$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 139,5° (B., v. K., *B.* **39**, 4035).

[3-Methoxy-4-acetoxy-styryl]-[1-acetoxy-naphthyl-(2)]-keton $C_{24}H_{20}O_6$ = $C_6H_4<{C(O\cdot CO\cdot CH_3):C\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3 \atop CH{=\!=\!=}CH}$ Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162—164° (M., v. K., L., *B.* **43**, 2165).

4. 1.4-Dibenzyl-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2.5-dibenzyl-benzochinon-(1.4) $C_{20}H_{16}O_4 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot C<{CO\cdot C(OH) \atop C(OH)\cdot CO}>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$.

B. Aus Hydrozimtsäureester und Oxalester in Gegenwart von Natrium und Äther (FICHTER, *A.* **361**, 381). — Rote Blättchen (aus Eisessig). F: 225°.

3.6-Diacetoxy-2.5-dibenzyl-benzochinon-(1.4) $C_{24}H_{20}O_6$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C<{CO\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3) \atop C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO}>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (F., *A.* **361**, 382).

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_4$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_4$.

1. ***1.9- oder 1.10-Dioxy-naphthacenchinon***[1] $C_{18}H_{10}O_4$ (s. nebenstehende Formeln). *B.* Beim Erhitzen der 3 oder 6-Methoxy-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1443) mit konz. Schwefelsäure (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 421). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: ca. 280—300°; löslich in Eisessig, Nitrobenzol, heißem Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter, in alkoh. Kalilauge mit roter Farbe; schwer löslich in wäßr. Alkali (BE., F., TH., W.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 427.

2. ***2.9- oder 2.10-Dioxy-naphthacenchinon***[1] $C_{18}H_{10}O_4$ =

B. Durch Erhitzen der 4 oder 5-Oxy-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1443) mit 1 Tl. Borsäure und 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 140° (BE., F., TH., W., *Soc.* **91**, 422). — Gelbrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 330°; löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in Alkohol oder Benzol; löslich in Alkali mit gelbroter Farbe (BE., F., TH., W.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 427.

Monomethyläther $C_{19}H_{12}O_4 = C_{18}H_8(:O)_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4 oder 5-Methoxy-2-[1-methoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1443) mit Borsäure und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BE., F., TH., W., *Soc.* **91**, 423). — Krystallinisches hellgelbes Pulver. F: ca. 250°; schwer löslich in heißem Alkohol und Benzol; löslich in alkoh. Kalilauge mit roter, in kalter konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (BE., F., TH., W.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 429.

Diacetat $C_{22}H_{14}O_6 = C_{18}H_8(:O)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.9- oder 2.10-Dioxy-naphthacenchinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink (BE., F., TH., W., *Soc.* **91**, 422). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 227—228°; löslich in Alkohol und Benzol; löslich in H_2SO_4 mit rotvioletter Farbe (BE., F., TH., W.). — Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 429.

[1] Bezifferung des Naphthacenchinons s. Bd. VII, S. 826.

3. ***5.9-Dioxy-naphthacenchinon***[1] $C_{18}H_{10}O_4$ (s. nebenstehende Formel). *B.* Man gibt zu einer Lösung von 2-[1.5-Dioxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1443) und der doppelten Menge Borsäure in Schwefelsäure solange rauchende Schwefelsäure, bis eine Probe nach dem Eingießen in Wasser auf Zusatz von Alkali eine blaue Lösung gibt (BENTLEY, FRIEDL, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1593). — Ziegelrotes Pulver (aus Nitrobenzol). Sublimiert oberhalb 300°, ohne zu schmelzen. Löst sich in heißer Sodalösung mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe.

9-Oxy-5-methoxy-naphthacenchinon[1] $C_{19}H_{12}O_4 = C_{18}H_8(:O)_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-[1.5-Dimethoxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 425). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). In alkoh. Kalilauge mit roter, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich (BE., F., TH., W.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 428. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen blau unter Bildung von 5.9-Dioxy-naphthacenchinon (BE., F., TH., W.).

1.4-Dichlor-5.9-dioxy-naphthacenchinon[1] $C_{18}H_8O_4Cl_2$ (s. nebenstehende Formel). *B.* Man setzt 80 g 1.5-Dioxy-naphthalin mit 108 g [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) in Gegenwart von 350 g Borsäure bei 180—190° um und erhitzt die dabei erhaltene, rohe Dioxynaphthoyl-dichlorbenzoesäure dann mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 284). — Rote, metallisch glänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in Alkohol, Benzol, löslich in Xylol. Löst sich in verd. Alkalien mit violettblauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün.

4. ***9.10-Dioxy-naphthacenchinon***[1] (Isoäthindiphthalid) $C_{18}H_{10}O_4$ (s. nebenstehende Formel). Zur Konstitution vgl. GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1272; G., COLMAN, *B.* **33**, 446. — *B.* Entsteht in kleiner Menge neben Äthindiphthalid $\left[OC{<}{}^{C_6H_4}_{O}{>}C{:}CH{-}\right]_2$ (Syst. No. 2770) und dem Dilacton $OC{<}{}^{C_6H_4}_{O}{>}C{<}{}^{CH_2\cdot CH_2}_{O\text{——}CO}$ (s. bei β-[2-Carboxy-benzoyl]-propionsäure $HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Syst. No. 1338) bei 1-stdg. Erwärmen von 3 Tln. Phthalsäureanhydrid mit 3 Tln. Bernsteinsäure und 1 Tl. Natriumacetat auf 240—250° (ROSER, *B.* **17**, 2770). Bei der Oxydation von $\alpha.\gamma$-Diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 694) mit Kaliumpersulfat in Gegenwart von Kalilauge (G., LEU., *B.* **31**, 1285; vgl. auch KAUFMANN, *B.* **30**, 386). Entsteht aus Naphthacendichinon (Bd. VII, S. 900) durch 3-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor oder beim Erhitzen mit KOH auf 300° oder beim Kochen mit wäßr. Kalilauge (G., LEU., *B.* **31**, 1284). Durch Kochen von Trisdiketohydrinden (Bd. VII, S. 910) mit 2 Mol.-Gew. Natronlauge oder mit wäßr. Sodalösung in geringer Ausbeute (LIEBERMANN, LANDAU, *B.* **34**, 2151). Durch Kochen von Dimethoxybisdiketohydrinden $\left[C_6H_4{<}{}^{CO}_{CO}{>}C(O\cdot CH_3){-}\right]_2$ (S. 558) oder von Oxy-bisdiketo-hydrinden (S. 530) mit Jodwasserstoffsäure + rotem Phosphor (G., LEU., *B.* **31**, 1169, 1171). Aus 9-Oxy-naphthacenchinon (S. 367) durch Verschmelzen mit Ätzalkalien mit oder ohne Kaliumchlorat (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 723; D. R. P. 138324; *C.* **1903** I, 371), sowie durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure auf 220—250° (D., W., *B.* **36**, 721; D. R. P. 138325; *C.* **1903** I, 371) oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und $NaNO_2$ (D., W., *B.* **36**, 724). Durch Verschmelzen von 9-Oxy-naphthacenchinon-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 1577) mit Ätzkali (D., W., *B.* **36**, 721). Durch Eintragen von $NaNO_2$ in eine konz. schwefelsaure Lösung von 9-Oxy-10-amino-naphthacenchinon und Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung (Syst. No. 1878) (D., W., *B.* **36**, 2328). Als Nebenprodukt beim Kochen von Äthindiphthalid mit methylalkoholischem Natriummethylat (G., LEU., *B.* **31**, 1161; vgl. NATHANSON, *B.* **26**, 2582). — Rubinrote bis rotbraune Nadeln mit grünem Flächenglanz. F: 346—347° (G., LEU., *B.* **31**, 1162), 345—347° (D., W., *B.* **36**, 723). Sublimiert; der Dampf ist gelbgrün (G., LEU., *B.* **31**, 1272). Unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in kochendem Nitrobenzol und Anilin (R.); in siedendem Eisessig nur wenig löslich; wird von konz. Schwefelsäure unverändert gelöst (G., LEU., *B.* **31**, 1272). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist eosinrot, die in stark rauchender Schwefelsäure grünblau (G., LEU., *B.* **31**, 1272); die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert nach Zusatz von Borsäure äußerst intensiv; Absorption dieser Lösungen: D., W., *B.* **36**, 722; BALY, TUCK, *Soc.* **91**,

[1] Bezifferung des Naphthacenchinons s. Bd. VII, S. 826.

426. Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol und alkoh. Natriumäthylat: BALY, TUCK. Isoäthindiphthalid löst sich langsam in siedender Kalilauge mit violetter Farbe unter Salzbildung (R.; G., LEU., *B.* **31**, 1272; D., W., *B.* **36**, 721). — Isoäthindiphthalid wird in siedender alkal. Lösung von H_2O_2 zu Phthalsäure oxydiert (G., LEU., *B.* **31**, 1275). Beim Eintragen des Isoäthindiphthalids in rauchende Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur tritt Oxydation zu Naphthacendichinon ein; beim Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade bildet sich dagegen ein farbloses, stickstoffhaltiges Krystallpulver, und bei längerer Einw. reichlich Phthalsäure (G., LEU., *B.* **31**, 1283). Isoäthindiphthalid wird von Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 154—157° in 9.10-Dihydronaphthacen (Bd. V, S. 697) übergeführt (G., LEU., *B.* **31**, 1276). Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht ein Gemisch von Dihydronaphthacen und Naphthacen (Bd. V, S. 718) (G., LEU., *B.* **31**, 1279). Isoäthindiphthalid bleibt beim Erhitzen mit KOH auf 30° noch teilweise unzersetzt, beim Erhitzen mit Natronkalk und einigen Tropfen Wasser auf 390—400° tritt dagegen Spaltung in Benzoesäure und Phthalsäure ein (G., LEU., *B.* **31**, 1275). Geht beim Erhitzen mit $POCl_3 + PCl_5$ auf 145° in 9.10-Dichlor-naphthacenchinon (Bd. VII, S. 826) über (G., LEU., *B.* **31**, 1282). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (ROSER, *B.* **17**, 2775). — $KC_{18}H_9O_4$. Schwarze, im durchfallenden Lichte violette Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt (G., L., *B.* **31**, 1275).

9.10.11.12-Tetraoxo-naphthacen-hexahydrid-(9.10.11.12.15.16), Naphthacendichinon-dihydrid $C_{18}H_{10}O_4$ (s. nebenstehende Formel), s. Bd. VII, S. 898.

Verbindung von 9.10-Dioxy-naphthacenchinon mit Naphthacendichinon, Naphthacenchinhydron $C_{36}H_{18}O_8 = C_{18}H_{10}O_4 + C_{18}H_8O_4$. Zur Zusammensetzung vgl. VOSWINCKEL, *B.* **42**, 465. — *B.* Aus Naphthacendichinon (Bd. VII, S. 900) und 9.10-Dioxy-naphthacenchinon in siedendem Nitrobenzol (V., *B.* **42**, 465). In geringer Menge bei der Einw. von Natronlauge auf Naphthacendichinon-dichlorid (Bd. VII, S. 898) und auf das Hydrat des Naphthacendichinon-hydrobromids (Bd. VII, S. 899) (V., *B.* **38**, 4017, 4020, 4021). — Schwarze, grün metallisch glänzende Nadeln (aus Nitrobenzol oder Äthylbenzoat). — Durch Umlösen aus Pyridin oder Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln entsteht Dioxy-naphthacenchinon (V., *B.* **38**, 4021).

9.10-Diacetoxy-naphthacenchinon[1] $C_{22}H_{14}O_6 = C_{18}H_8(:O)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (S. 482) mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas $ZnCl_2$ (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1280; DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 722). — Orangegelbe Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Ligroin). Beginnt bei 215° unter Rotfärbung zu sintern und schmilzt bei 220—235° zu einer tiefroten Flüssigkeit, die unter Gasentwicklung wieder erstarrt und bei 260° noch nicht wieder schmilzt (G., L.). F: 235° (D., W.).

1.4-Dichlor-9.10-dioxy-naphthacenchinon[1] $C_{18}H_8O_4Cl_2$, siehe nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-2-[4-brom-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1420) mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure auf 160° (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* **95**, 283). — Braunrote Nadeln (aus Nitrobenzol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlich-violett.

Diacetat $C_{22}H_{12}O_6Cl_2 = C_{18}H_6Cl_2(:O)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen des 1.4-Dichlor-9.10-dioxy-naphthacenchinons mit 20 Tln. Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Chlorzink (H., N., W., *Soc.* **95**, 284). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 265°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot.

1.2.3.4-Tetrachlor-9.10-dioxy-naphthacenchinon[1] $C_{18}H_6O_4Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-brom-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure auf 180° (H., N., W., *Soc.* **95**, 287). — Braune Krystalle (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig, löslich in Xylol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert rot. Bildet mit Alkalien purpurblaue unlösliche Salze. — Beim Kochen mit Anilin in Gegenwart von Borsäure entsteht 2.3-Dichlor-9.10-dioxy-1.4-dianilino-naphthacenchinon (Syst. No. 1879).

x.x-Dinitro-9.10-dioxy-naphthacenchinon $C_{18}H_8O_8N_2 = (O_2N)_2C_{18}H_6(:O)_2(OH)_2$. *B.* Beim Einleiten nitroser Gase in eine Lösung von 9.10-Dioxy-naphthacenchinon in konz. Schwefelsäure unter Kühlung, neben anderen Produkten (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 2329). — Rotbraune Krystalle (aus Nitrobenzol).

---

[1]) Bezifferung des Naphthacenchinons s. Bd. VII, S. 826.

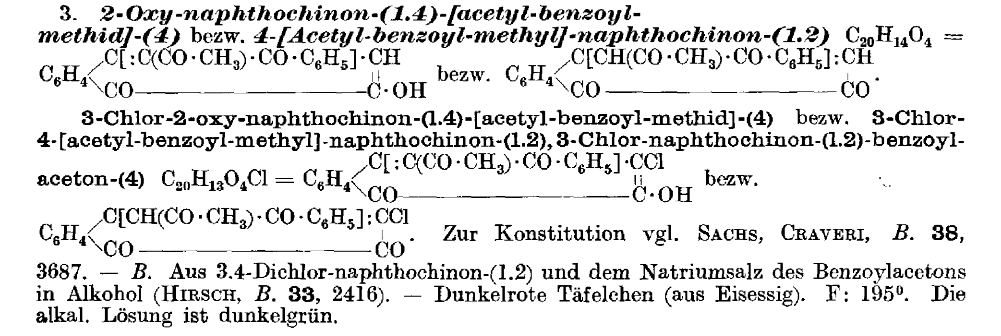
2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_4$.

1. ***4.6-Dioxy-1.3-dibenzoyl-benzol, 4.6-Dibenzoyl-resorcin, 4.6-Dibenzoresorcin*** $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Das Dibenzoat (Syst. No. 905) entsteht, neben dem Dibenzoat des 4-Benzo-resorcins, bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Resorcindibenzoat und Benzoylchlorid mit festem Chlorzink; man verseift mit siedendem alkoh. Kali (Doebner, Stackmann, *B.* **11**, 2269; D., *A.* **210**, 259). — Blätter (aus Alkohol). F: 149°. Unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, in Äther, CS_2, Benzol. Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blutrote, charakteristische Färbung.

Diacetat $C_{24}H_{18}O_6 = (C_6H_5\cdot CO)_2\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150°; schwer löslich in Wasser, leicht in $CHCl_3$, CS_2, Äther, heißem Alkohol (D., St., *B.* **11**, 2273; D., *A.* **210**, 260).

2. ***1.4-Dioxy-x.x-dibenzoyl-benzol, eso-Dibenzoyl-hydrochinon, Dibenzohydrochinon*** $C_{20}H_{14}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Das Dibenzoat (Syst. No. 905) entsteht beim Eintragen von $AlCl_3$ in ein auf 190—200° erhitztes Gemenge von Hydrochinondibenzoat und Benzoylchlorid (Doebner, Wolff, *B.* **12**, 661; D., *A.* **210**, 264). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 207°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Die Lösung in Alkalien ist blutrot. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von $FeCl_3$ schwarzgrün. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme.

Monomethyläther $C_{21}H_{16}O_4 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Dibenzohydrochinon mit 2 Mol. NaOH und 1 Mol. Dimethylsulfat (Heřzig, Klimosch, *M.* **30**, 541). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°.



3. ***2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[acetyl-benzoyl-methid]-(4)*** bezw. ***4-[Acetyl-benzoyl-methyl]-naphthochinon-(1.2)*** $C_{20}H_{14}O_4$ = $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C[:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]\cdot CH\\ CO\text{———————}C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]:CH\\ CO\text{———————}CO\end{matrix}$.

3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[acetyl-benzoyl-methid]-(4) bezw. **3-Chlor-4-[acetyl-benzoyl-methyl]-naphthochinon-(1.2), 3-Chlor-naphthochinon-(1.2)-benzoyl-aceton-(4)** $C_{20}H_{13}O_4Cl = C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C[:C(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]\cdot CCl\\ CO\text{———————}C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C[CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_5]:CCl\\ CO\text{———————}CO\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. Sachs, Craveri, *B.* **38**, 3687. — *B.* Aus 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) und dem Natriumsalz des Benzoylacetons in Alkohol (Hirsch, *B.* **33**, 2416). — Dunkelrote Täfelchen (aus Eisessig). F: 195°. Die alkal. Lösung ist dunkelgrün.

4. ***3.9-Dioxy-10-oxo-9-[4-oxy-phenyl]-anthracen-dihydrid-(9.10), 2.10-Dioxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9)*** („Phenolphthalidein") $C_{20}H_{14}O_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Oxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthron-[9] (Phenolphthalidin; S. 368) beim Liegen an der Luft oder bei der Oxydation in saurer oder alkal. Lösung (Baeyer, *A.* **202**, 100). — *Darst.* Durch Stehenlassen von frisch aus 4'.4''-Dioxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) (Phenolphthalin; Syst. No. 1123) bereitetem 2-Oxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) mit einer K_2MnO_4-Lösung (gewonnen aus $KMnO_4$, Alkali und Alkohol) (B., *A.* **202**, 101). — Farblose Blättchen (aus Alkohol + Wasser), Täfelchen (aus Eisessig). Monoklin prismatisch (Groth, *A.* **202**, 102; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 302). F: 212°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Eisessig, Äther, fast unlöslich in Benzol, $CHCl_3$, CS_2. Löst sich in Alkalien mit schwach gelblicher, in konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt drei charakteristische Absorptionsstreifen. — Sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Wird durch Zinkstaub und Natronlauge sehr leicht zu 2-Oxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) reduziert. Bildet mit PCl_5 bei 120—125° 2-Chlor-10-oxy-10-[4-chlor-phenyl]-anthron-(9) (S. 216). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entstehen 2-Oxy-anthrachinon und Phthalsäure. Beim Schmelzen mit Kali wird 4.4'-Dioxy-benzophenon (S. 316) gebildet.

(Formel: HO, $C_6H_4\cdot OH$ an C; CO; OH)

10-Oxy-2-acetoxy-10-[4-acetoxy-phenyl]-anthron-(9) $C_{24}H_{18}O_6$ = $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(OH)(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)\\ CO\end{matrix}\!>\!C_6H_3\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von 1 Tl. 2.10-Dioxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid (Baeyer, *A.* **202**, 105). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (Groth, *A.* **202**, 105; vgl. *Groth,*

Ch. Kr. 5, 303). F: 109°. Sehr leicht löslich in Aceton, Äther, $CHCl_3$, Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, CS_2, Eisessig.

1.3-Dibrom-2.10-dioxy-10-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-anthron-(9) $C_{20}H_{10}O_4Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 1 Tl. 2.10-Dioxy-10-[4-oxy-phenyl]-anthron-(9) in 5 Tln. kochendem Alkohol mit 2 Tln. Brom (BAEYER, *A.* 202, 106). Durch Stehenlassen von 1.3-Dibrom-2-oxy-10-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-anthron-(9) (S. 369), gelöst in verd. Natronlauge, mit einer K_2MnO_4-Lösung (dargestellt aus $KMnO_4$, Alkali und Alkohol) (B., *A.* 202, 106). Durch Erhitzen des 1.3-Dibrom-2-oxy-10-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-anthrons-(9) mit konz. Schwefelsäure auf 140° und Fällen mit Wasser (B., *A.* 202, 94). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 280°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. — Wird durch Reduktionsmittel (auch durch alkoh. Kali) leicht zu 1.3-Dibrom-2-oxy-10-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-anthron-(9) reduziert. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wird 1.3-Dibrom-2-oxy-anthrachinon (S. 344) gebildet. Einw. von Phenol und Schwefelsäure auf 1.3-Dibrom-2.10-dioxy-10-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-anthron-(9): B., *A.* 202, 111.

(Formel: HO, $C_6H_2Br_2\cdot OH$ am C; CO; ·Br; ·OH; Br)

Diacetat $C_{24}H_{14}O_6Br_4 = C_{20}H_7OBr_4(OH)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Farblose Nadeln (aus Aceton). F: 182—183°; schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig, Aceton, Äther, leicht in $CHCl_3$, Benzol, unlöslich in Kali (BAEYER, *A.* 202, 108).

3. Bis-[1-oxy-2-oxo-1.2-dihydro-naphthyl-(1)]-methan, 1.1'-Methylen-bis-[1-oxy-2-oxo-naphthalin-dihydrid-(1.2)] $C_{21}H_{16}O_4$ = (Formel: C_6H_4 · CH(OH) · CO · CH_2 · OC · CH(OH) · C_6H_4; CH=CH; HC=CH)

1.1'-Methylen-bis-1.2-naphthochinitrol $C_{21}H_{14}O_6N_2$ = $HC{\lessgtr}^{C_6H_4}_{CH\cdot CO}{>}C(NO_2)\cdot CH_2\cdot(O_2N)C{<}^{C_6H_4}_{CO\cdot CH}{\gtrless}CH$ [NO_2 ist $-NO_2$ oder $-O\cdot NO$] s. Bd. VI, S. 1054.

n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_4$.

1. 4-[3.4-Dioxy-naphthyl-(1)]-naphthochinon-(1.2) $C_{20}H_{12}O_4$ (s. Formel I) **oder 3.3'-Dioxy-[dinaphthyl-(1.1')-chinon-(4.4')]** $C_{20}H_{12}O_4$ (s. Formel II), „Dinaphthyldichinhydron" [vielleicht auch als Chinhydron $C_{40}H_{24}O_8 = C_{20}H_{10}(:O)_4 + C_{20}H_{10}(OH)_4$ aufzufassen]. *B.* Man erwärmt 10 Minuten β-Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) mit 10 Tln. verd. Schwefelsäure (1 Vol. konz. Schwefelsäure, 2 Vol. H_2O) auf 55° und fällt dann mit Wasser (STENHOUSE, GROVES, *Soc.* 33, 418; *A.* 194, 205). Durch Einw. von Benzochinon auf 2 Mol. β-Naphthohydrochinon (Bd. VI, S. 975), neben Hydrochinon (SIEGMUND, *M.* 29, 1095, 1109). Aus β-Naphthochinon bei längerem Stehen (SIE., *M.* 29, 1096). Aus β-Naphthochinon und 1 Mol.-Gew. β-Naphthohydrochinon in Benzol (SIE., *M.* 29, 1097). — Amorphes blauschwarzes Pulver. F: ca. 120° (SIE.). Leicht löslich in warmem Äther mit roter Farbe, braun löslich in Alkohol, dunkelrot in warmem Benzol, braunrot in Eisessig; schwer löslich in kaltem Benzol, unlöslich in CS_2, Petroläther (SIE.) und in Wasser (ST., G.). — Wird von Reduktionsmitteln in 3.4.3'.4'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1') (Bd. VI, S. 1181), durch Oxydationsmittel in Di-β-naphthochinon (Bd. VII, S. 901) übergeführt (ST., G.).

I. HO· ... :O (HO, O)   II. O: ... :O (HO, OH)

2. 1-Phenyl-2.3-bis-[4-oxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) $C_{24}H_{20}O_4$ $= HO\cdot C_6H_4\cdot C(OH){<}^{CH(C_6H_5)\cdot CH_2}_{C(C_6H_4\cdot OH):CH}{>}CO$.

1-Phenyl-2.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-ol-(2)-on-(5) $C_{26}H_{24}O_4$ = $(HO)(C_6H_5)C_6H_4(:O)(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei Einw. von Natriumäthylat auf die alkoh. Lösung von Anisoin und Benzalaceton (oder Aceton + Benzaldehyd) (GARNER, *Am.* 31, 152). — Nadeln (aus Benzol, Alkohol oder Eisessig). F: 207°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Äther.

o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_4$.

1. 5.6- oder 7.8-Dioxy-2-benzhydryl-naphthochinon-(1.4) $C_{23}H_{16}O_4$ = $(HO)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO \cdot C \cdot CH(C_6H_5)_2}{CO \cdot CH}$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthazarin (S. 412) mit Diphenylcarbinol in Eisessig bei Gegenwart von etwas verd. Schwefelsäure (MÖHLAU, KLOPFER, *B.* **32**, 2152). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. Sublimiert von 170° ab. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carmoisinrot, die in Alkalilauge blauviolett.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_4$.

1. ***4.6-Dioxy-1.3-dicinnamoyl-benzol, 4.6-Dicinnamoyl-resorcin*** $C_{24}H_{18}O_4$ = $(HO)_2C_6H_2(CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 4.6-Diaceto-resorcin (S. 404) und Benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von NaOH (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905** I, 816). — Rotgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 202°. — Reagiert mit Benzaldehyd und HCl unter Bildung von Tetrabenzaldiflavindogenid $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5 \cdot HC \cdot O}{C_6H_5 \cdot CH:C \cdot CO}>C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{O \cdot CH \cdot C_6H_5}{CO \cdot C:CH \cdot C_6H_5}$ (Syst. No. 2777).

2. ***1.4-Bis-[β-(4-oxy-benzoyl)-vinyl]-benzol*** $C_{24}H_{18}O_4$ = $C_6H_4(CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$.

1.4-Bis-[β-anisoyl-vinyl]-benzol $C_{26}H_{22}O_4$ = $C_6H_4(CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Terephthalaldehyd und 2 Mol.-Gew. 4-Methoxy-acetophenon mit Hilfe von alkoh. Kalilauge oder von HCl in Eisessig (v. LENDENFELD, *M.* **27**, 979). — Gelbe Blättchen (aus Nitrobenzol oder Eisessig) F: 250°. Schwer löslich in Benzol, Alkohol, Äther und kaltem Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

p) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_4$.

1. Oxy-Oxo-Verbindungen $C_{24}H_{16}O_4$.

1. ***2.7-Dioxy-1.8-dibenzoyl-naphthalin*** $C_{24}H_{16}O_4$ = $(C_6H_5 \cdot CO)_2C_{10}H_4(OH)_2$.

2.7-Dimethoxy-1.8-dibenzoyl-naphthalin $C_{26}H_{20}O_4$ = $(C_6H_5 \cdot CO)_2C_{10}H_4(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des 3.8-Dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthylen (Bd. VI, S. 1061) mit CrO_3 in essigsaurer Lösung bei 50—60° (BESCHKE, BEITLER, STRUM, *A.* **369**, 194). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 257°. Sehr wenig löslich in Alkohol. — Liefert mit Zinkstaub und alkoh. Kali 1.2-Dioxy-3.8-dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthen (Bd. VI, S. 1182). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender Essigsäure 3.8-Dimethoxy-2-oxo-1.1-diphenylacenaphthen (S. 372).

x-Brom-2.7-dimethoxy-1.8-dibenzoyl-naphthalin $C_{26}H_{19}O_4Br$ = $(C_6H_5 \cdot CO)_2C_{10}H_3Br(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus x-Brom-3.8-dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthylen (Bd. VI, S. 1061) mit CrO_3 in Eisessig (BESCHKE, *A.* **369**, 207). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162°.

2. ***11.12-Dioxy-10-oxo-9-[4-oxy-phenyl]-naphthacen-dihydrid-(9.10)*** $C_{24}H_{16}O_4$, s. nebenst. Formel. *B.* Aus „Dioxy-phenonaphthacenchinon" (S. 487), gelöst in verd. Natronlauge, mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (VOSWINCKEL, DE WEERTH, *B.* **42**, 4649). — Orangefarbenes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 225°. Löslich in Natronlauge und in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

[Strukturformel: $HO \cdot C_6H_4$, H, C, OH, C, OH, O]

Triacetat $C_{30}H_{22}O_7$ = $C_{24}H_{13}(:O)(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. Hellgelbes Krystallpulver (aus Eisessig); zersetzt sich zwischen 206° und 210° (V., DE W., *B.* **42**, 4650).

2. β.γ.δ-Trioxy-α-oxo-α.β.γ.δ-tetraphenyl-butan $C_{28}H_{24}O_4$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. Diese Formel kommt möglicherweise dem Tetrabenzaldehyd, Bd. VII, S. 206, zu.

q) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_4$.

Oxy-oxo-Verbindung $C_{24}H_{14}O_4$ (s. nebenstehende Formel) („Dioxy-phenonaphthacenchinon"). *B.* Man erhitzt 10 g Naphthacendichinon (Bd. VII, S. 900), 10 g Phenol, 100 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade; hierbei scheidet sich zunächst die Verbindung $C_6H_4<\begin{smallmatrix}C(OH)(C_6H_4\cdot OH)\cdot C\cdot CO\\ C(OH)(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{C}\cdot CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$ (S. 532) ab; bei weiterem Erhitzen zum gelinden Sieden geht sie in die Verbindung $C_{24}H_{14}O_4$ über (VOSWINCKEL, DE WEERTH, *B.* **42**, 4648). — Dunkelrote Prismen oder spindelförmige Krystalle (aus Nitrobenzol). Löslich in warmer verd. Natronlauge mit roter, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

[Formel: O:H₄C₆ … OH / C … C / O … OH]

Verbindung $C_{24}H_{16}O_3$. *B.* Bei der Reduktion der Oxy-oxo-Verbindung $C_{24}H_{14}O_4$ in siedendem Eisessig mit Zinkstaub (V., DE W., *B.* **42**, 4650). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 282° und 300°. Löslich in verd. warmer Natronlauge mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und $ZnCl_2$ ein bei 171° schmelzendes Monoacetat $C_{26}H_{18}O_4$.

Diacetat der Oxy-oxo-Verbindung $C_{24}H_{14}O_4$ $C_{28}H_{18}O_6 = C_{24}H_{12}O_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der Oxy-oxo-Verbindung $C_{24}H_{14}O_4$ mit Acetanhydrid und Kaliumacetat (V., DE W., *B.* **42**, 4649). — F: 264°.

r) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_4$.

1. 2-[4-Oxy-benzyliden]-1-[1.3-dioxo-hydrindyliden-(2)]-indanon-(3), [4-Oxy-benzal]-bindon $C_{25}H_{14}O_4 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\ CO\end{smallmatrix}>C:C<\begin{smallmatrix}C_6H_4\cdot CO\\ C=\!=\!=CH\cdot C_6H_4\cdot OH\end{smallmatrix}$

Methyläther, Anisalbindon $C_{26}H_{16}O_4 = C_{18}H_8O_3{:}CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Bindon Bd. VII, S. 876) und Anisaldehyd (HOYER, *B.* **34**, 3271). — Rotbraune Nadeln mit grünem Schimmer (aus Eisessig). F: 242°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

2. Verbindung $C_{28}H_{20}O_4 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH)(C_6H_5)\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$. Diese Formel kommt vielleicht dem Benzilaldol, Bd. VII, S. 752, zu.

s) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_4$.

1. Bis-[9-oxy-10-oxo-9.10-dihydro-anthranyl-(9)] $C_{28}H_{18}O_4 = \left[OC<\begin{smallmatrix}C_6H_4\\ C_6H_4\end{smallmatrix}>C(OH)-\right]_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. Bd. VII, S. 474.

2. Anhydroacetondibenzil $C_{31}H_{24}O_4 = \begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot CO\\ C_6H_5\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot CH<\begin{smallmatrix}C(OH)(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5\\ CO\text{———————}\overset{\|}{C}H\end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl. JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1021. — *B.* Beim Schütteln von 50 g Benzil mit 20 g Aceton [das über die Disulfitverbindung gereinigt wurde, aber noch eine Spur Alkohol enthält (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 673 Anm.)] und ½ ccm Kalilauge (D: 1,27); nach 1-tägigem Stehen wäscht man das Produkt mit Äther [der das Nebenprodukt Acetonbenzil $C_{17}H_{16}O_3$ (S. 337) aufnimmt] und krystallisiert es wiederholt aus Benzol um (JAPP, MILLER, *Soc.* **47**, 33; *B.* **18**, 186; vgl. auch J., OWENS, *Soc.* **47**, 90; J., *Soc.* **71**, 297). Bei längerer Einw. von Anhydroacetonbenzil $C_{17}H_{14}O_2$ (S. 201) auf Benzil in Gegenwart von alkoh. Kali (J., FINDLAY, *Soc.* **75**, 1025). Aus Acetonbenzil und verd. alkoh. Kali (J., M., *Soc.* **47**, 26; *B.* **18**, 182). — Krystallisiert aus Benzol mit 1 Mol. C_6H_6 (J., F.), aus Alkohol mit 1 Mol. C_2H_6O; diese Krystalle verlieren den Alkohol nicht bei 100°, wohl aber bei 120° (J., M.; J., O.). Anhydroacetondibenzil schmilzt bei 194—195° (J., M.), 200° (J., F.), 200—201° (J., O.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol

oder Benzol, wenig löslich in kochendem Alkohol (J., M.). — Beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure entstehen zwei Verbindungen $C_{31}H_{24}O$ (s. u.) (J., F.,; vgl. J., LANDER, *Soc.* **69**, 745).

Verbindung $C_{31}H_{24}O$ vom Schmelzpunkt 187—188°. Zur Zusammensetzung vgl. JAPP, FINDLAY, *Soc.* **75**, 1022. — *B.* Aus Anhydroacetondibenzil und rauchender Jodwasserstoffsäure, neben der Verbindung $C_{31}H_{24}O$ vom Schmelzpunkt 155—159° (J., LANDER, *Soc.* **69**, 745). Aus Anhydrodibenzilacetessigester $\begin{array}{l}HO\cdot C:C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5\\ H_2C\text{———}O\text{———}C(C_6H_5)\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}$ (?) (Syst. No. 2621) und rauchender Jodwasserstoffsäure (J., L.). — Prismen (aus Essigester + Ligroin). F: 187—188° (J., L.).

Verbindung $C_{31}H_{24}O$ vom Schmelzpunkt 155—159°. Zur Zusammensetzung vgl. J., F., *Soc.* **75**, 1022. — *B.* Aus Anhydroacetondibenzil und rauchender Jodwasserstoffsäure, neben der Verbindung $C_{31}H_{24}O$ vom Schmelzpunkt 187—188° (J., L., *Soc.* **69**, 745). — Pyramiden. F: 155—159° (J., L.).

3. α-Methyl-anhydroacetondibenzil $C_{32}H_{26}O_4$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CO\\ C_6H_5\end{array}\!\!>\!C(OH)\cdot CH\!<\!\begin{array}{l}C(OH)(C_6H_5)\cdot C\cdot C_6H_5\\ CO\text{————}C\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Aus α-Methyl-anhydroacetondibenzil $C_{18}H_{16}O_2$ (S. 202) und Benzil durch alkoh. Kalilauge (JAPP, MELDRUM, *Soc.* **79**, 1034). — Dimorph, aus heißer alkoh. Lösung warzige Krystalle vom Schmelzpunkt 194°, aus kaltem Alkohol seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 185°. Die beiden Formen gehen leicht ineinander über. — $KC_{32}H_{25}O_4 + C_{32}H_{26}O_4 + 4C_2H_5\cdot OH$. Krystalle. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren.

Monoäthyläther $C_{34}H_{30}O_4 = C_{32}H_{25}O_3(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Kochen von α-Methyl-anhydroacetondibenzil mit Alkohol und etwas Schwefelsäure (J., M., *Soc.* **79**, 1036). — Nadeln. F: 250°. Schwer löslich in Alkohol.

4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_5$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_5H_4O_5$.

1. ***Krokonsäurehydrür*** $C_5H_4O_5$ s. S. 489.
2. ***Hydrokrokonsäure*** $C_5H_4O_5$ s. S. 490.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_5$.

1. Bicyclo-[0.1.2]-pentan-diol-(1.4)-trion-(2.3.5), Krokonsäure $C_5H_2O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Hexaoxybenzolkalium („Kohlenoxydkalium"; Bd. VI, S. 1199) durch Einw. von Wasser und Eindampfen der Lösung an der Luft (GMELIN, *Ann. d. Physik*, **4**, 31; *Gm.* **2**, 478; LIEBIG, *A.* **11**, 182) oder aus Hexaoxybenzol (Bd. VI, S. 1198) beim Eindampfen mit verd. Kalilauge an der Luft (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **18**, 510). Aus dem Hydrat des Trichinoyls

$$HO\cdot C\!<\!\begin{array}{c}CO\\ \end{array}\!\!>\!CO \quad OC\text{——}C\cdot OH \quad (?)$$

$OC\!<\!\begin{array}{l}CO\cdot CO\\ CO\cdot CO\end{array}\!\!>\!CO + 8H_2O$ (Bd. VII, S. 907) durch Kochen mit Wasser und Zusatz von Kalilauge zu der Lösung (N., B., *B.* **18**, 509, 1843) oder durch Schmelzen und Versetzen der Lösung des Rückstandes mit Kalilauge (NI., B., *B.* **18**, 509). Aus Tetraoxychinon (S. 534) beim Stehen mit verd. Kalilauge an der Luft, namentlich beim Erwärmen (NI., B., *B.* **18**, 510) oder beim Abdampfen der wäßr. Lösung mit überschüssigem Alkali oder Alkalicarbonat an der Luft (NI., B., *B.* **18**, 1842). Aus Rhodizonsäure (S. 535) durch Behandlung ihres Natriumsalzes mit überschüssiger Kalilauge an der Luft (NI., B., *B.* **18**, 514) oder beim Eindampfen der wäßr. Lösung mit überschüssigem Alkali oder Alkalicarbonat an der Luft (NI., B., *B.* **18**, 1842). Aus Rhodizonsäurediimid (S. 536) bei alkal. Oxydation (NI., B., *B.* **18**, 1842). Aus Tetraaminohydrochinon (Syst. No. 1869) beim Kochen der alkal. Lösung mit

Mangandioxyd (NI., *B.* **20**, 2118). Beim Kochen von salzsaurem Triaminophloroglucin mit überschüssiger Sodalösung und Mangandioxyd (NI., MOLL, *B.* **26**, 2186). Aus 6-Nitro-1.2.4.5-tetraoxy-3-amino-benzol (Syst. No. 1871) durch alkal. Oxydation (NI., B., *B.* **18**, 1842). Aus salzsaurem 1.2.4.5-Tetraoxy-3.6-diamino-benzol (Syst. No. 1871) durch Kochen mit Kalilauge, Kochen des ausgeschiedenen schwarzen Produktes mit Wasser und Eindampfen der Lösung unter Zusatz von etwas Kali (NI., B., *B.* **18**, 511). Aus 2.5-Dioxy-3.6-diamino-chinon (Syst. No. 1879) durch alkal. Oxydation (NI., B., *B.* **18**, 1842). — *Darst.* Man kocht 1 Tl. salzsaures 1.2.4.5-Tetraoxy-3.6-diamino-benzol mit 4 Tln. K_2CO_3, 60 Tln. Wasser und 3 Tln. frisch gefälltem Mangandioxyd ca. $^1/_2$ Stde., filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und fällt durch $BaCl_2$ krokonsaures Barium aus (NI., B., *B.* **19**, 294). Man trägt vorsichtig, um Verpuffung zu vermeiden, „Kohlenoxydkalium" in Wasser ein, wäscht die kohlige Masse solange mit warmem Wasser, als letzteres sich rotgelb färbt und engt das Filtrat im Wasserbade ein. Beim Erkalten scheidet sich krokonsaures Kalium ab. Nach dem Trocknen und Pulvern kocht man dieses mit absol. Alkohol und wenig Schwefelsäure, bis die Trübung, welche eine abfiltrierte Probe mit verd. $BaCl_2$ erzeugt (krokonsaures Barium), beim Erhitzen mit verd. Salzsäure völlig verschwindet, filtriert und dampft das Filtrat ein (GMELIN, *Ann. d. Physik* **4**, 48; *Gm.* **2**, 478).

Blaßschwefelgelbe Blätter oder Körner. Enthält 3 Mol. Krystallwasser (WILL, *A.* **118**, 179). Verliert das Krystallwasser im Vakuum oder bei 100° (W.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (G., *Ann. d. Physik* **4**, 50; *Gm.* **2**, 479). Elektrisches Leitvermögen: COFFETTI, *G.* **30** II, 243. Rötet Lackmus (G., *Ann. d. Physik* **4**, 50; *Gm.* **2**, 479). — Wird von Permanganatlösuug in saurer Lösung quantitativ zu Kohlensäure oxydiert (W.). Salpetersäure oder Chlor führen das Kaliumsalz in Leukonsäure (Bd. VII, S. 905) über (W.; LERCH, *A.* **124**, 40). Ebenso wirkt Salpetersäure auf freie Krokonsäure (NI., B., *B.* **19**, 301). Jodwasserstoff reduziert das Kaliumsalz auf dem Wasserbade zu Krokonsäurehydrür $C_5H_4O_5$ (s. u.) (LERCH; NI., B., *B.* **19**, 297). Mit SO_2 liefert Krokonsäure die mit Krokonsäurehydrür isomere Hydrokrokonsäure (S. 490) (NI., B., *B.* **19**, 297). Krokonsäure gibt mit Schwefelwasserstoff Thiokrokonsäure (S. 490) (NI., B., *B.* **19**, 299; vgl. LERCH). Bei längerem Erhitzen von krokonsaurem Ammoniak mit wäßr. Ammoniak auf 100° entstehen stickstoffhaltige kupferglänzende Nadeln, die nach dem Trocknen ein schwarzes unlösliches Pulver bilden (NI., B., *B.* **19**, 296). Das Kaliumsalz liefert mit überschüsigem salzsaurem Hydroxylamin das Tetraoxim und das Pentaoxim der Leukonsäure (Bd. VII, S. 906) (NI., B., *B.* **19**, 304; NI., ROSEMANN, *B.* **22**, 916). Aus Krokonsäure und Anilin in Alkohol oder aus krokonsaurem Kalium und salzsaurem Anilin in wäßr. Lösung bildet sich das Anilinsalz der Krokonsäure (hellgelbe Blättchen); erhitzt man dieses mit Alkohol auf dem Wasserbade, so entsteht das Dianil der Krokonsäure $C_5H_2O_3(:N\cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 1604) (NI., B., *B.* **19**, 772). Krokonsäure setzt sich in wäßr. Lösung mit salzsaurem 3.4-Diamino-toluol zu dem Azin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3636) um (NI., B., *B.* **19**, 776). Mit salzsaurem Phenylhydrazin liefern krokonsaure Salze das Phenylhydrazon der Krokonsäure $C_5H_2O_4(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)$ (Syst. No. 2005) (NI., B., *B.* **19**, 774). — KC_5HO_5. Braungelbe Nadeln mit violettem Flächenschimmer (NI., B., *B.* **19**, 295; vgl. G., *Gm.* **2**, 481). — $K_2C_5O_5 + 2H_2O$. Pomeranzengelbe, 6- oder 8-seitige Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem, unlöslich in Alkohol (G., *Gm.* **2**, 480). Brechungsvermögen: NASINI, ANDERLINI, *G.* **24** I, 167. — $KNaC_5O_5$ + aq. Schwefelgelbe Blättchen, die beim Trocknen unter Wasserverlust tiefrot werden (NI., B., *B.* **19**, 295). — $CuC_5O_5 + 3H_2O$. Metallglänzende Tafeln, die im durchfallenden Licht bräunlich-pomeranzengelb, im auffallenden dunkelblau erscheinen; verliert bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade $2H_2O$; etwas löslich in kochendem Wasser, sehr wenig in kaltem (G., *A.* **37**, 58; *Gm.* **2**, 484). — $Ag_2C_5O_5$. Hellorangeroter Niederschlag (WILL, *A.* **118**, 181). — $CaC_5O_5 + 3H_2O$. Gelbes Pulver. Schwer löslich in Wasser (W.). — $BaC_5O_5 + 1^1/_2 H_2O$. Citronengelber pulveriger Niederschlag. Ganz unlöslich in verd. Salzsäure, sehr schwer löslich in heißer konz. Salzsäure (W.). — CdC_5O_5. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol (HELLER, *J. pr.* [1] **12**, 239). — $PbC_5O_5 + 2H_2O$. Citronengelber, völlig unlöslicher Niederschlag. Verliert erst bei 180° das Krystallwasser völlig (W.). — $Bi_2(C_5O_5)_3$. Hellgelbes Pulver (H.).

```
          /\    N   C  C·OH
CH3·|    |    |   ||  |>CO
          \/    N   C  C·OH
```

Krokonsäurehydrür (von LERCH als „Hydrokrokonsäure" bezeichnet) $C_5H_4O_5$. *B.* Beim Erhitzen von krokonsaurem Kalium mit Jodwasserstoffsäure auf dem Wasserbade (LERCH, *A.* **124**, 36; NIETZKI, BENCKISER, *B.* **19**, 297). Beim Erwärmen von rhodizonsaurem Natrium mit verd. Natronlauge (N., *B.* **20**, 1619). — Gelbbraun, klebrig. In Alkohol, Wasser und Äther leicht löslich (L.). Das Kaliumsalz geht beim Stehen seiner Lösung an der Luft in krokonsaures Kalium über (L.). — $K_2C_5H_2O_5$. Kermesrote Nadeln. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser mit blutroter Farbe (L.). — $BaC_5H_2O_5 + 2H_2O$ (N.). Orangegelber flockiger Niederschlag, der beim Auswaschen mit Wasser oft plötzlich in ein tief orangerotes Krystallpulver übergeht (N., B.). Leicht löslich in verd. Salzsäure und Essigsäure (N., B.). — $PbC_5H_2O_5$. Roter Niederschlag (L.).

Hydrokrokonsäure $C_5H_4O_5$. *B.* Aus Krokonsäure durch Einw. von SO_2 auf die wäßr. Lösung (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **19**, 297). — Nur in Lösung bekannt. Die Lösung ist farblos, färbt sich aber beim Erwärmen infolge Bildung von Krokonsäure gelb.

Krokonsäureimid $C_5H_3O_4N = (HO)_2C_5O_2(:NH)$ (?). *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen von Krokonsäuredianil (Syst. No. 1604) mit wäßr. Ammoniak (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **19**, 773). — $NH_4C_5H_2O_4N$. Rote Prismen mit bläulichem Flächenschimmer. — $AgC_5H_2O_4N + aq$. Goldgelbe Nadeln, die bei 100—110° wasserfrei und dabei rot werden (N., B.). — $Ba(C_5H_2O_4N)_2 + 3H_2O$. Gelbe, schwer lösliche Nädelchen (N., B.). — $BaC_5HO_4N + 4H_2O$ (bei 120°). Schwer lösliche, gelbe Blättchen (N., SCHMIDT, *B.* **21**, 1856).

Thiokrokonsäure $C_5H_2O_4S$. *B.* Beim Behandeln von Krokonsäure mit Schwefelwasserstoff (LERCH, *A.* **124**, 39). — *Darst.* Man leitet in eine warme, mit 2 Mol.-Gew. Salzsäure versetzte Lösung von krokonsaurem Kalium Schwefelwasserstoff, bis ein bleibender Überschuß davon vorhanden ist, filtriert und sättigt das Filtrat mit Kalilauge; bei vorsichtigem Zusatz von Alkohol krystallisiert aus der Lösung ein Gemisch von krokonsaurem Kalium und thiokrokonsaurem Kalium; eine mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung dieses Gemisches scheidet mit $BaCl_2$ einen im wesentlichen aus krokonsaurem Barium bestehenden Niederschlag aus; man filtriert diesen ab und stumpft in dem Filtrat die Salzsäure durch Natriumacetat ab, worauf sich das thiokrokonsaure Barium ausscheidet (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **19**, 299). — Rotgelbes Gummi. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther (L.). Die Salze sind rot und zersetzen sich schon beim Umkrystallisieren (L.). In Gegenwart von Alkalien entsteht schnell Krokonsäure (L.). — Kaliumsalz. Granatrote Nadeln mit grünlichem Reflex (N., B.). — $BaC_5O_4S + 2H_2O$ (bei 100°). Braungelbe Flocken, die sich allmählich in rotbraune, violett schimmernde Krystalle umwandeln (N., B.). — Bleisalz. Roter, unlöslicher Niederschlag (L.).

2. Cyclohexadien-(1.4)-triol-(1.2.4)-dion-(3.6), 2.3.5-Trioxy-benzochinon-(1.4), Trioxychinon $C_6H_4O_5 = OC\Big<\begin{matrix}C(OH):C(OH)\\C(OH)=\!=\!=CH\end{matrix}\Big>CO$. *B.* Bei 2—3 stdg. Erhitzen von salzsaurem 2-Oxy-3.5-diamino-benzochinon-(1.4)-imid-(1) (Syst. No. 1878) mit 8—10%iger Salzsäure auf 140—150° (MERZ, ZETTER, *B.* **12**, 2040). — Dunkle, messingglänzende Schuppen oder amorphes, fast schwarzes Pulver. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Äther, Benzol, Ligroin, sehr wenig löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. Löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten mit brauner Farbe. — Verkohlt beim Erhitzen für sich, sowie beim Behandeln mit PCl_5. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Metallsalzen dunkle Fällungen. — $Ag_3C_6HO_5$. Schwarzbrauner, flockiger Niederschlag. Nimmt nach dem Trocken einen Stich ins Grüne und messinggelben Reflex an. — $Ba_3(C_6HO_5)_2$ (bei 120°). Dunkelblauschwarzer, flockiger Niederschlag, etwas löslich in siedendem Wasser. — $Pb_3(C_6HO_5)_2$. Unlöslich in kochendem Wasser.

Triacetat $C_{12}H_{10}O_8 = OC\Big<\begin{matrix}C(O\cdot CO\cdot CH_3):C(O\cdot CO\cdot CH_3)\\C(O\cdot CO\cdot CH_3)=\!=\!=\!=\!=\!=CH\end{matrix}\Big>CO$. *B.* Aus Trioxychinon und Acetylchlorid (MERZ, ZETTER, *B.* **12**, 2043). — Schüppchen (aus heißem Eisessig). Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol.

6-Chlor-2.3-dioxy-5-methoxy-benzochinon-(1.4) $C_7H_5O_5Cl = OC\Big<\begin{matrix}C(OH)=C(OH)\\C(O\cdot CH_3):CCl\end{matrix}\Big>CO$ oder **6-Chlor-2.5-dioxy-3-methoxy-benzochinon-(1.4)** $C_7H_5O_5Cl = OC\Big<\begin{matrix}C(O\cdot CH_3):C(OH)\\C(OH)=\!=\!=CCl\end{matrix}\Big>CO$. *B.* Aus 3.5-Dichlor-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) in Methylalkohol mit 1%iger Kalilauge (GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 242). — Rote Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 203°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Benzol.

6-Chlor-2.3-dioxy-5-äthoxy-benzochinon-(1.4) $C_8H_7O_5Cl = OC\Big<\begin{matrix}C(OH)=C(OH)\\C(O\cdot C_2H_5):CCl\end{matrix}\Big>CO$ oder **6-Chlor-2.5-dioxy-3-äthoxy-benzochinon-(1.4)** $C_8H_7O_5Cl = OC\Big<\begin{matrix}C(O\cdot C_2H_5):C(OH)\\C(OH)=\!=\!=CCl\end{matrix}\Big>CO$. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, HESS, *A.* **340**, 242. — *B.* Man erhitzt eine Lösung von 3.5-Dichlor-2.6-diäthoxy-benzochinon-(1.4) in verd. Alkohol mit überschüssigem Kali kurze Zeit zum Sieden und versetzt dann mit Salzsäure (KEHRMANN, *J. pr.* [2] **43**, 265). Aus 3.5-Dichlor-2.6-dimethoxy-benzochinon-(1.4) in Äthylalkohol durch Kalilauge (G., H.). — Braune Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 168—170° unter teilweiser Sublimation; leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol (K.). — Anilin gibt in der Wärme Chlor-oxy-äthoxy-anilino-chinon (Syst. No. 1879) (K.).

6-Brom-2.3.5-trioxy-benzochinon-(1.4), Bromtrioxychinon $C_6H_3O_5Br$ = $OC<\begin{smallmatrix}C(OH):C(OH)\\C(OH)=CBr\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Durch Eintragen von nicht überschüssigem Brom in eine Lösung von Trioxychinon in Eisessig und Erwärmen (MERZ, ZETTER, *B.* **12**, 2043). — Braune, körnige oder pulverige Massen. Schwer löslich in Alkohol; löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit brauner Farbe. — $Ag_3C_6O_5Br$. Brauner Niederschlag. — $Pb_3(C_6O_5Br)_2$ (bei 120°). Schwarzbrauner, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

2.3.5-Tris-phenylthio-benzochinon-(1.4), Tris-phenylthio-chinon $C_{24}H_{16}O_2S_3$ = $OC<\begin{smallmatrix}C(S\cdot C_6H_5):C(S\cdot C_6H_5)\\C(S\cdot C_6H_5)=CH\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Aus Tris-phenylthio-hydrochinon (Bd. VI, S. 1189) mit $FeCl_3$ in alkal. Lösung (POSNER, *A.* **336**, 142). — Rotbraune Schuppen (aus Eisessig). F: 169°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, sehr wenig in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion wieder das Tris-phenylthio-hydrochinon.

3. 1-Methyl-cyclohexadien-(1.4)-triol-(2.4.5)-dion-(3.6), 3.5.6-Trioxy-2-methyl-benzochinon-(1.4), Trioxytoluchinon $C_7H_6O_5$ =

$CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CO-C(OH)\\C(OH)\cdot CO\end{smallmatrix}>C\cdot OH$. *B.* Bei 2—3 stdg. Erhitzen von salzsaurem 6-Oxy-3.5-diamino-2-methyl-benzochinon-(1.4)-imid-(1) (Syst. No. 1878) mit 10%iger Salzsäure auf 140—150°. Man reinigt die Verbindung durch Überführung in das Triacetat und verseift dieses durch warme Sodalösung (MERZ, ZETTER, *B.* **12**, 2044). — Wird aus der Lösung in Soda durch Säuren in schweren dunklen Flocken gefällt. Kaum löslich in kaltem Alkohol und in Benzol + Äther. Löst sich in kochendem Alkohol zu einer dunkelkirschfarbenen Lösung. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten. — Die ammoniakalische Lösung gibt mit den meisten Metallsalzen dunkle, fast unlösliche Niederschläge. Reduktionsmittel (SO_2, HI, Zinn und Salzsäure) wirken schwer ein. — $Ag_3C_7H_3O_5$ (bei 120°). Fast schwarzer Niederschlag. Zeigt nach dem Trocknen einen lebhaften gelblichgrünen Metallglanz.

Triacetat $C_{13}H_{12}O_8 = CH_3\cdot C<\begin{smallmatrix}CO\cdot C(O\cdot CO\cdot CH_3)\\C(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\end{smallmatrix}>C\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Trioxytoluchinon und Acetylchlorid auf dem Wasserbade (M., Z., *B.* **12**, 2045). — Gelblichmetallglänzendes (krystallinisches?) Pulver. Merklich löslich in kaltem Alkohol, relativ leicht in heißem.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_5$.

1. ***2.3.4.1²-Tetraoxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Oxymethyl-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 4-Glykoloyl-pyrogallol, 2.3.4.ω-Tetraoxy-acetophenon*** $C_8H_8O_5$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

2.3.4-Trioxy-ω-rhodan-acetophenon, 4-Rhodanacetyl-pyrogallol, Thiocyansäure-[2.3.4-trioxy-phenacyl]-ester $C_9H_7O_4NS = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot S\cdot CN$. *B.* Aus ω-Chlor-2.3.4-trioxy-acetophenon und Rhodanammonium (DZIERZGOWSKI, *B.* **27**, 1988). — Nadeln. F: 196°.

2. ***2.4.6.1²-Tetraoxy-1¹-oxo-1-äthyl-benzol, Oxymethyl-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.6.ω-Tetraoxy-acetophenon*** $C_8H_8O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot OH$.

Methoxymethyl-[2-oxy-4.6-dimethoxy-phenyl]-keton, 2-Oxy-4.6.ω-trimethoxy-acetophenon $C_{11}H_{14}O_5 = (HO)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Morinpentamethyläther oder Quercetinpentamethyläther (Syst. No. 2569) mit alkoh. Kali auf dem Wasserbad (HERZIG, HOFMANN, *B.* **42**, 156). — Weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 102—104°.

Methoxymethyl-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-keton, 2.4.6.ω-Tetramethoxy-acetophenon $C_{12}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-4.6.ω-trimethoxy-acetophenon mit Alkali und Dimethylsulfat (HE., HO., *B.* **42**, 157). — Weiße Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 49—52°.

Methoxymethyl-[2-oxy-4.6-dimethoxy-phenyl]-ketoxim, 2-Oxy-4.6.ω-trimethoxy-acetophenon-oxim $C_{11}H_{15}O_5N = (HO)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. Weiße Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 147—149° (HE., HO., *B.* **42**, 157).

5. 2-Methyl-1.5-dimethylol-1.5-diäthylon-cyclohexen-(2)-on-(4) $C_{13}H_{18}O_5$

= $HC<\begin{smallmatrix}C(CH_3)\cdot C(CO\cdot CH_3)(CH_2\cdot OH)\\CO-C(CO\cdot CH_3)(CH_2\cdot OH)\end{smallmatrix}>CH_2$. *B.* Durch Behandlung von wasserfreiem 3.5-Dimethylol-3.5-diäthylon-heptandion-(2.6) (Bd. I, S. 933) mit HCl in Chloroform

(KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2174), sowie durch Auflösen von 2-Methyl-1.3.5-trimethylol-1.5-di-äthylon-cyclohexen-(2)-on-(4) (Syst. No. 846) in Eisessig (K.). — Prismen (aus Eisessig), Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in kaltem Chloroform und Alkohol, heißem Äther, Benzol und Eisessig, löslich in kaltem Äther, Benzol und Eisessig und heißem Ligroin, schwer in kaltem Ligroin. Beständig gegen Wasser und Alkalien in der Hitze, wird dagegen durch Mineralsäuren auch in der Kälte langsam zersetzt.

Dioxim $C_{13}H_{20}O_5N_2 = HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)\cdot C[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3](CH_2\cdot OH)}{CO\text{———}C[C(:N\cdot OH)\cdot CH_3](CH_2\cdot OH)}}{>}CH_2$ (?). *B.* Aus 2-Methyl-1.5-dimethylol-1.5-diäthylon-cyclohexen-(2)-on-(4) in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Sodalösung auf dem Wasserbade (K., *B.* **36**, 2175). — Krystalle (aus Alkohol). F: 268°.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_5$.

1. Cyclohexen-(1)-ol-(1)-tetron-(3.4.5.6) $C_6H_2O_5 = HO\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot CO}{CH\cdot CO}}{>}CO$.

Methyläther des Cyclohexen-(1)-ol-(1)-dion-(3.5)-dioxims-(4.6) bezw. **2.4-Dinitroso-phloroglucin-1-methyläther** $C_7H_6O_5N_2$, s. nebenstehende Formeln. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus Phloroglucinmonomethyläther mit Kaliumnitrit in alkoh.-essigsaurer Lösung bei —6°; man zersetzt es mit verd. Schwefelsäure (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 24). — Rote Krusten. Verfärbt sich bei ca. 150° und zersetzt sich bei 156°. Löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Benzol. — $KC_7H_5O_5N_2$. Fahlgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

$CH_3\cdot O\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)\cdot CO}{CH\text{———}CO}}{>}C:N\cdot OH$ bezw. $CH_3\cdot O\cdot C_6H(NO)_2(OH)_2$ [Ring mit NO, OH, NO, OH]

5-Diazid des 2-Nitro-cyclohexen-(1)-ol-(1)-tetrons-(3.4.5.6) $C_6HO_6N_3 = HO\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(N_2)}{C(NO_2)\cdot CO}}{>}CO$ s. Anhydro-[6-nitro-2.5-dioxy-3-diazo-benzochinon-(1.4)], Syst. No. 2200.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_4O_5$.

1. ***1-Methylal-cyclohexadien-(1.4)-diol-(2.5)-dion-(3.6), 3.6-Dioxy-2-formyl-benzochinon-(1.4)*** $C_7H_4O_5 = HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(OH)}{C(OH)\cdot CO}}{>}C\cdot CHO$.

5-Chlor-3.6-dioxy-2-formyl-benzochinon-(1.4) $C_7H_3O_5Cl = ClC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\cdot C(OH)}{C(OH)\cdot CO}}{>}C\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes des 3.5-Dichlor-6-oxy-2-formyl-benzochinons-(1.4) mit 20 Tln. Wasser auf dem Wasserbad und Zusetzen von 2—3 Tln. 30%iger Kalilauge (ZINCKE, BROEG, *A.* **363**, 234). — Bräunliche Krystalle (aus Benzol). Sintert bei 195° stark zusammen und zersetzt sich dann. Leicht löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig, ziemlich schwer in Benzol, Chloroform, Äther, sehr wenig in Benzin.

2. ***1-Methyl-cyclohexen-(1)-ol-(2)-tetron-(3.4.5.6)*** $C_7H_4O_5 = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}CO}{C(OH)\cdot CO}}{>}CO$.

3.4.5- oder 3.5.6-Trioxim $C_7H_7O_5N_3 = CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CO\text{——}C(:N\cdot OH)}{C(OH)\cdot C(:N\cdot OH)}}{>}C:N\cdot OH$ oder $CH_3\cdot C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)}{C(OH)\cdot C(:N\cdot OH)}}{>}CO$. *B.* Aus 1-Methyl-cyclohexantrion-(2.4.6)-dioxim-(3.5) (3.5-Dinitroso-1-methyl-phloroglucin) und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin beim Kochen mit Alkohol (WEIDEL, POLLAK, *M.* **21**, 58). — Gelbe krystallinische Masse. Zersetzt sich bei 189—190°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Wasser, Benzol und Essigester.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O_5$.

1. ***2.3.4-Trioxy-1¹.1³-dioxo-1-butyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-[2.3.4-trioxy-phenyl]-butan, 2.3.4-Trioxy-benzoylaceton*** $C_{10}H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$.

Trimethyläther $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Gallacetophenon-trimethyläther und Essigester bei Gegenwart von Natrium (BLUMBERG, v. KOSTANECKI, *B.* **36**, 2191) und absol. Äther (BÜLOW, SCHMID, *B.* **39**, 217). — Blättchen (aus verd.

Alkohol). F: 65° (BL., v. K.), 59—60° (BÜ., SCH., *B.* **39**, 218). Kp_{20}: 217° (BÜ., SCH., *B.* **39**, 218). — $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot (BL., v. K.). Liefert bei kurzem Kochen mit Jodwasserstoffsäure 7.8-Dimethoxy-2-methyl-chromon (O = 1), bei längerem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure 7.8-Dioxy-2-methyl-chromon (BL., v. K.). Beim Einleiten von HCl in die mit Resorcin versetzte Eisessiglösung des Trimethyläthers erhält man 7-Oxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2453) (BÜ., SCH., *B.* **39**, 218). Mit Pyrogallol entsteht in analoger Weise 7.8-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2455) (BÜ., SCH., *B.* **39**, 853), mit Phloroglucin 5.7-Dioxy-4-methyl-2-[2.3.4-trimethoxy-phenyl]-benzopyroxoniumchlorid (Syst. No. 2455) (BÜ., SCH., *B.* **39**, 2029). — $Cu(C_{13}H_{15}O_5)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 150—152°; leicht löslich in absol. Alkohol, Benzol, Chloroform (BÜ., SCH., *B.* **39**, 218).

2. ***2.4.6-Trioxy-1¹.1³-dioxo-1-butyl-benzol, α.γ-Dioxo-α-[2.4.6-trioxy-phenyl]-butan, 2.4.6-Trioxy-benzoylaceton*** $C_{10}H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Trimethyläther $C_{13}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Phloracetophenon-trimethyläther (S. 395), Essigsäureäthylester und Natrium (JOCHUM, v. KOSTANECKI, *B.* **37**, 2100). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 94—95°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot. — Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht 5.7-Dioxy-2-methyl-chromon (O = 1).

3. ***2.4.6-Trioxy-1¹.3¹-dioxo-1.3-diäthyl-benzol, 2.4-Diacetyl-phloroglucin, 2.4-Diaceto-phloroglucin*** $C_{10}H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Verseifen des bei der Einw. von $FeCl_3$ auf Phloroglucin und (4 Mol.-Gew.) Acetylchlorid entstehenden Gemisches von Acetylverbindungen mittels 70%iger Schwefelsäure (NENCKI, *B.* **32**, 2417). — Krystalle (aus viel Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Äther. Färbt eisengebeizte Baumwolle rosarot. $FeCl_3$ färbt die wäßr. Lösung himbeerrot. Gibt mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin Pyrazol- bezw. Isoxazol-Derivate.

2.4-Diacetyl-phloroglucin-1.3-dimethyläther $C_{12}H_{14}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Phloroglucintrimethyläther und Acetylchlorid in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (TUTIN, CATON, *Soc.* **97**, 2065). — Prismen (aus Alkohol). F: 127—128°. Schwer löslich in Äther, ziemlich in Alkohol.

2.4-Diacetyl-phloroglucin-3.5-dimethyläther-1-acetat $C_{14}H_{16}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H(CO \cdot CH_3)_2$. Prismen (aus Benzol). F: 150,5°; zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder anderen wasserhaltigen Lösungsmitteln (T., C., *Soc.* **97**, 2066).

4. ***3.4.5-Trioxy-1¹.2¹-dioxo-1.2-diäthyl-benzol, 4.5-Diacetyl-pyrogallol*** oder ***4.5.6-Trioxy-1¹.3¹-dioxo-1.3-diäthyl-benzol, 4.6-Diacetyl-pyrogallol,*** $C_{10}H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H(CO \cdot CH_3)_2$, ***Gallodiacetophenon.*** *B.* Aus Pyrogallol durch Einw. von Acetylchlorid in Gegenwart von Eisenchlorid und Auskochen des Reaktionsproduktes mit Wasser (NENCKI, *B.* **30**, 1767). Das Monoacetat (s. u.) entsteht durch Erwärmen eines Gemisches aus 1 Tl. Gallacetophenon (S. 393), 2 Tln. $ZnCl_2$, 5 Tln. Eisessig und 1 Tl. $POCl_3$; man verseift es durch Erhitzen mit Kalilauge (CRÉPIEUX, *Bl.* [3] **6**, 154). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189° (C.).

Monoacetat $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)(HO)_2C_6H(CO \cdot CH_3)_2$. *B.* siehe die vorhergehende Verbindung. — Krystalle. F: 207—209° (C., *Bl.* [3] **6**, 154).

d) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-12}O_5$.

2.4-Dioxy-1¹.1².1³-trioxo-1-butyl-benzol, Methyl-[2.4-dioxy-phenyl]-triketon, α.β.γ-Trioxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-butan $C_{10}H_8O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$.

Methyl-[2.4-dimethoxy-phenyl]-triketon, α.β.γ-Trioxo-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-butan $C_{12}H_{12}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man stellt aus 2.4-Dimethoxy-benzoylaceton und p-Nitroso-dimethylanilin in siedendem Alkohol durch Hinzufügen von Natronlauge das β-[p-Dimethylamino-phenylimid] des α.β.γ-Trioxo-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-butans (Syst. No. 1769) dar und zerlegt dieses in Äther durch verd. Schwefelsäure (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2726). — Gelbe Tafeln (aus Äther). F: 97°. — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung.

α.γ-Dioxo-β-oximino-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-butan, α-Isonitroso-α-[2.4-dimethoxy-benzoyl]-aceton $C_{12}H_{13}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzoylaceton, gelöst in Natronlauge, durch $NaNO_2$ und verd. Schwefelsäure (SACHS, HEROLD, *B.* **40**, 2725). — Blättchen (aus Wasser). F: 144,5°. Leicht löslich außer in Ligroin oder Petroläther.

γ-Semicarbazon des α.β.γ-Trioxo-α-[2.4-dimethoxy-phenyl]-butans, Monosemicarbazon des Methyl-[2.4-dimethoxy-phenyl]-triketons $C_{13}H_{15}O_5N_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$. *B.* Aus Methyl-[2.4-dimethoxy-phenyl]-triketon in verd. Alkohol mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (S., H., *B.* **40**, 2727). — Nadeln (aus Methylalkohol + Eisessig). F: 191°. Sehr wenig löslich außer in Ligroin.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_5$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_5$.

1. ***5.6.8-Trioxy-naphthochinon-(1.4), Naphthopurpurin*** $C_{10}H_6O_5 = (HO)_3C_6H\langle{CO\cdot CH \atop CO\cdot CH}$. *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dinitro-naphthalin mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 100—220°, Eingießen der erkalteten Lösung in Wasser und Aufkochen, neben anderen Produkten (BAYER & Co., D. R. P. 82574; D. R. P. 127766; *Frdl.* **4**, 347; **6**, 448). Durch Oxydation von Naphthazarin (S. 412) mit MnO_2 und konz. Schwefelsäure (JAUBERT, *C. r.* **129**, 684). Man erhitzt Naphthazarin in wäßr. Lösung mit mehr als 2 Mol. Natronlauge und fällt die fuchsinrote Lösung mit Säuren (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 167641; *C.* **1906** I, 1126). — Rote Nadeln (aus Benzol). Sublimierbar (J.). Schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig (J.). Die Lösung in Wasser und Nitrobenzol ist orangerot, in Eisessig orange, in Sodalösung blutrot, in Natronlauge purpurrot, in konz. Schwefelsäure fuchsinrot (B. A. S. F.). — Durch Kondensation mit primären aromatischen Aminen entstehen Farbstoffe, deren Sulfonsäuren bordeauxrot bis violettblau färben (B. & Co., D. R. P. 127766; *Frdl.* **6**, 448). Färbt Wolle in essigsaurem Bade orangerot; durch Nachchromieren erhält man rotstichige schwarze Nuancen (B. A. S. F.). Färbt chromierte Wolle in essigsaurem Bade braun (J.). Färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle carminrot (J.).

2. ***4.5.6- oder 4.7.8-Trioxy-naphthochinon-(1.2)*** bezw. ***2.5.6- oder 2.7.8-Trioxy-naphthochinon-(1.4)*** $C_{10}H_6O_5 = (HO)_2C_6H_2\langle{CO—CO \atop C(OH):CH}$ bezw. $(HO)_2C_6H_2\langle{CO\cdot C\cdot OH \atop CO\cdot CH}$, ***Oxy-naphthazarin.*** *B.* Aus 1.2.4.5.6-oder 1.2.4.7.8-Pentaacetoxy-naphthalin (Bd. VI, S. 1189) durch Kochen mit Alkohol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und Oxydation der mit Soda schwach alkalisch gemachten Lösung des nicht isolierten Pentaoxynaphthalins durch den Luftsauerstoff (THIELE, WINTER, *A.* **311**, 349). — Rotes krystallinisches Pulver (aus Xylol). F: 195°. Löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln mit roter Farbe. Die Alkalisalze sind schwer lösliche violette Niederschläge.

3. ***5.6.x-Trioxy-naphthochinon-(1.4)*** $C_{10}H_6O_5 = C_{10}H_3(:O)_2(OH)_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dinitro-naphthalin mit rauchender Schwefelsäure auf 200°, Eintragen der erkalteten Lösung in kochendes Wasser und längeres Stehenlassen der Flüssigkeit, neben dem Hauptprodukt 5.6-Dioxy-naphthochinon-(1.4) (Naphthazarin) (DE AGUIAR, BAYER, *B.* **4**, 251, 439). Aus Naphthazarin durch Erhitzen mit Schwefelsäure (DE A., B. *B.* **4**, 440). — Amorph, schwarz; nimmt nach dem Trocknen einen rötlichen Metallglanz an. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; etwas löslich in einem heißen Gemisch von Alkohol und Eisessig (DE A., B., *B.* **4**, 441). Löst sich in Alkalien mit schmutzig blauvioletter Farbe (DE A., B., *B.* **4**, 441). — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Naphthalin (DE A., B., *B.* **4**, 441).

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{16}O_5$.

1. ***1²-Oxy-1¹.1⁴.1²¹.1³¹-tetraoxo-1-[1².1³-diätho-pentyl]-benzol, β-Oxy-α.δ-dioxo-α-phenyl-β.γ-diacetyl-pentan, α-Oxy-α.β.β-triacetyl-propiophenon*** $C_{15}H_{16}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C(OH)(CO\cdot CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Methylphenyltriketon (Bd. VII, S. 864) und Acetylaceton in Gegenwart von Piperidin bei gewöhnlicher Temperatur (SACHS, WOLFF, *B.* **36**, 3229). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 103°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser.

2. ***3-Oxy-2-[β.γ-dioxy-isoamyl]-naphthochinon-(1.4)*** bezw. ***4-Oxy-3-[β.γ-dioxy-isoamyl]-naphthochinon-(1.2)*** $C_{15}H_{16}O_5 = C_6H_4\langle{CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2 \atop CO\cdot C\cdot OH}$ bezw. $C_6H_4\langle{C(OH):C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2 \atop CO—CO}$, ***Dioxydihydrolapachol.*** Zur Kon-

stitution vgl. HOOKER, *Soc.* **69**, 1360. — *B.* Aus Dibromdihydrolapachol (S. 311) und verd. Natronlauge (HOOKER, *Soc.* **61**, 647). Bei $^1/_4$-stdg. Kochen von 12 g Brom-β-lapachon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2481) mit 900 ccm 1 $^0/_0$iger Natronlauge (H., *Soc.* **61**, 647). Beim Kochen von Oxy-β-lapachon (Formel I) (Syst. No. 2534) mit verd. Alkalien (H., *Soc.* **61**, 650). Beim Kochen von Oxy-α-lapachon (Formel II) (Syst. No. 2534) mit verd. Alkalien (H., *Soc.* **69**, 1374). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182^0 (H., *Soc.* **61**, 648). — Wird von Salzsäure in Oxy-β-lapachon umgewandelt (H., *Soc.* **61**, 649). Beim Lösen in konz. Schwefelsäure bilden sich Oxy-β-lapachon, die Verbindung der Formel III („Isopropylfuran-α-naphthochinon") (Syst. No. 2482) und die Verbindung der Formel IV („Isopropylfuran-β-naphthochinon") (Syst. No. 2482) (H., *Soc.* **69**, 1368, 1376). Beim Kochen mit Eisessig + konz. Schwefelsäure entstehen „Isopropylfuran-α-naphthochinon", Acetoxy-α-lapachon und wenig Anhydrodioxydihydrolapachol (Formel V) (Syst. No. 2534) (H., *Soc.* **69**, 1370, 1378).

[Formel: O—C(CH$_3$)$_2$—CHBr; C$_6$H$_4$—C=C—CH$_2$; CO—CO]

I. [O—C(CH$_3$)$_2$—CH·OH; C=C—CH$_2$; CO—CO]   II. [CO—C—CH$_2$—CH·OH; C—O—C(CH$_3$)$_2$; CO]

III. [CO—C——CH; CO—C—O—C·CH(CH$_3$)$_2$]   IV. [O——C·CH(CH$_3$)$_2$; C=C—CH; CO—CO]   V. [CO—C·CH$_2$·CH·C(CH$_3$)$_2$ (O); CO—C·OH]

6(?)-Brom-3-oxy-2-[$\beta.\gamma$-dioxy-isoamyl]-naphthochinon-(1.4) bezw. **7(?)-Brom-4-oxy-3-[$\beta.\gamma$-dioxy-isoamyl]-naphthochinon-(1.2)** $C_{15}H_{15}O_5Br$ = $C_6H_3Br<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2\\ CO\cdot C\cdot OH\end{matrix}$ bezw. $C_6H_3Br<\begin{matrix}C(OH):C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)_2\\ CO——CO\end{matrix}$, **Bromdioxydihydrolapachol.** *B.* Man reibt 6 g Dibrom-β-lapachon (Formel I) (Syst. No. 2481) allmählich mit 400 ccm 1$^0/_0$iger Natronlauge an, kocht 1 Stde. lang am Kühler und fällt die filtrierte Lösung noch heiß durch Essigsäure (HOOKER, GRAY, *Soc.* **63**, 428). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). — Wird durch Salzsäure in Bromoxy-β-lapachon (Formel II) (Syst. No. 2534) übergeführt.

I. [C_6H_3Br; O—C(CH$_3$)$_2$—CHBr; C=C—CH$_2$; CO—CO]   II. [C_6H_3Br; O—C(CH$_3$)$_2$—CH·OH; C=C—CH$_2$; CO—CO]

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_5$.

1. Oxy-dioxyphenyl-benzochinon $C_{12}H_8O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot C_6H_2(:O)_2\cdot OH$. *B.* Beim Stehen von o-Benzochinon in Chloroformlösung (JACKSON, KOCH, *Am.* **26**, 13, 23). Durch elektrolytische Oxydation von Brenzcatechin (TORREY; vgl. J., K., *Am.* **26**, 25). — Schwarzes amorphes Pulver. Zersetzt sich allmählich oberhalb 170^0. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Chloroform und Benzol. Wird von starken Säuren nicht angegriffen. Löst sich in Alkalien. — Gibt mit Phenylhydrazin ein stickstoffhaltiges Produkt. Gibt ein schwarzes Bleisalz $PbC_{12}H_6O_5$.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_5$.

1. ***2.3.4.2'-Tetraoxy-a-oxo-diphenylmethan, 2.3.4.2'-Tetraoxy-a-oxo-ditan, [2-Oxy-phenyl]-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 2.3.4.2'-Tetraoxy-benzophenon, 4-Salicoyl-pyrogallol*** $C_{13}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Salicylsäure und

Pyrogallol durch Erhitzen mit $ZnCl_2$ (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 307; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; *Frdl.* **2**, 482; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 50451; *Frdl.* **2**, 483). — Grünlichgelbe Blättchen mit 1 H_2O, das bei Wasserbadtemperatur entweicht (G., E.). Die wasserhaltige Substanz schmilzt bei 102° (B. A. S. F., D. R. P. 49149), die wasserfreie Substanz bei 149° (G., E.). Wasserhaltig leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in Benzol und Ligroin (G., E.). Sublimierbar (G., E.). Beim Erhitzen auf 200—240° entsteht etwas, beim Erhitzen mit Wasser fast quantitativ 3.4-Dioxy-xanthon (Syst. No. 2535) (G., E.). Wird von warmer konz. Schwefelsäure in Salicylsäure und Pyrogallolsulfonsäure zerlegt (G., E.). — $NaC_{13}H_9O_5 + H_2O$. Schwefelgelbe Kryställchen. In Wasser ziemlich schwer löslich (G., E.).

2.3.4.2′-Tetraacetoxy-benzophenon $C_{21}H_{18}O_9 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.3.4.2′-Tetraoxy-benzophenon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 309). — Schuppen (aus Alkohol oder Eisessig). *F*: 118°.

x-Brom-2.3.4.2′-tetraoxy-benzophenon $C_{13}H_9O_5Br = C_{13}H_5Br(:O)(OH)_4$. *B.* Aus 2.3.4.2′-Tetraoxy-benzophenon mit Brom in Eisessig (G., E., *A.* **269**, 311). — Schwefelgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 200°.

2. ***2.3.4.3′-Tetraoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.3.4.3′-Tetraoxy-α-oxo-ditan, [3-Oxy-phenyl]-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 2.3.4.3′-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und m-Oxy-benzoesäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Kondensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; *Frdl.* **2**, 482; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 50451; *Frdl.* **2**, 483). — Gelbe Nadeln. F: 133°.

3. ***2.3.4.4′-Tetraoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.3.4.4′-Tetraoxy-α-oxo-ditan, [4-Oxy-phenyl]-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 2.3.4.4′-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und p-Oxy-benzoesäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Kondensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; *Frdl.* **2**, 482; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 50451; *Frdl.* **2**, 483). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 200°.

4. ***2.4.6.4′-Tetraoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.4.6.4′-Tetraoxy-α-oxo-ditan, [4-Oxy-phenyl]-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.6.4′-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.6.4′-Tetramethoxy-benzophenon, Anisoylphloroglucin-trimethyläther $C_{17}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Anisoylchlorid und Phloroglucintrimethyläther bei Gegenwart von $AlCl_3$ (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4024). — Prismen (aus Alkohol). F: 146°. — Wird durch Zinkstaub und Alkali zu 2.4.6.4′-Tetramethoxy-benzhydrol (Bd. VI, S. 1190) reduziert.

5. ***2.4.2′.4′-Tetraoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.4.2′.4′-Tetraoxy-α-oxo-ditan, Bis-[2.4-dioxy-phenyl]-keton, 2.4.2′.4′-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Neben Benzoesäure, 2′.4′-Dioxy-benzophenon-carbonsäure-(2) und Resorcin beim Schmelzen von Fluoresceinchlorid (Syst. No. 2751) mit NaOH (R. MEYER, CONZETTI, *B.* **30**, 971). — Krystallisiert aus Wasser in gelben Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. H_2O. F: 193—195° (R. M., C., *B.* **30**, 971). Leicht löslich in der Kälte in Methylalkohol und Äthylalkohol, Äther, Aceton und Eisessig, löslich beim Erhitzen in Wasser, Chloroform und Benzol; löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, unlöslich in Alkalidicarbonaten (R. M., C., *B.* **32**, 2103). Die wäßr. oder alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelbraun gefärbt (R. M., C., *B.* **30**, 971). Gibt beim Erhitzen auf 220—230° 3.6-Dioxy-xanthon (Syst. No. 2535) (R. M., C., *B.* **30**, 971; **32**, 3103).

6. ***2.4.2′.6′-Tetraoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.4.2′.6′-Tetraoxy-α-oxo-ditan, [2.4-Dioxy-phenyl]-[2.6-dioxy-phenyl]-keton, 2.4.2′.6′-Tetraoxy-benzophenon, Isoeuxanthonsäure*** $C_{13}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. v. KOSTANECKI, *B.* **27**, 1991. — *B.* Beim Schmelzen von Isoeuxanthon (Syst. No. 2535) mit Kali (GRAEBE, *A.* **254**, 302). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt gegen 200°, dabei in Wasser und Isoeuxanthon zerfallend (G.). Reichlich löslich in heißem, weniger in kaltem Wasser (G.).

7. ***2.4.3′.4′-Tetraoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.4.3′.4′-Tetraoxy-α-oxo-ditan, [2.4-Dioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, 2.4.3′.4′-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Protocatechusäure, Resorcin und $ZnCl_2$ bei ca. 150° (Höchster Farbw., D. R. P. 72446; *Frdl* **3**, 272; KOMAROWSKI, v. KOSTANECKI, *B.* **27**, 2000; NOELTING, A. MEYER, *B.* **30**, 2593). — Fast weiße Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser); wird bei 110° wasserfrei (KOM., v. KOST.). F: 202° (H. F.), 201—202° (KOM., v. KOST.), 199° (N., A. M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, weniger in Wasser, sehr wenig in Benzol, unlöslich in Ligroin (N., A. M.). Die wäßr. Lösung fluoresciert schön grün (N., A. M.). Färbt Beizen an (N., A. M.).

2.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon, 4-Veratroyl-resorcin-dimethyläther $C_{17}H_{18}O_5$ $= [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3]_2CO$. *B.* Aus Veratroylchlorid und Resorcindimethyläther in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (König, v. Kostanecki, *B.* **39**, 4030). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lösung 2.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzhydrol.

8. ***2.5.2'.5'-Tetraoxy-a-oxo-diphenylmethan, 2.5.2'.5'-Tetraoxy-a-oxo-ditan, Bis-[2.5-dioxy-phenyl]-keton, 2.5.2'.5'-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5$ $= (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.5.2'.5'-Tetramethoxy-benzophenon $C_{17}H_{18}O_5 = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3]_2CO$. *B.* Man führt 20 g 2.5-Dimethoxy-benzoesäure mit 25 g PCl_5 und 30 g CS_2 in das Chlorid über und setzt dieses mit 18 g Hydrochinondimethyläther in 20 g CS_2 bei Gegenwart von 16 g $AlCl_3$ um (Kauffmann, Grombach, *A.* **344**, 74). Durch Einleiten von CO_2 in die äther. Lösung von 2.5-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid neben 2.5-Dimethoxy-benzoesäure (K., Fritz, *B.* **41**, 4425). — Gelbliche Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 109° (K., G.; K., F.). Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in Äther, Alkohol und Eisessig (K., G.). Besitzt schwache gelbe Fluorescenz (K., F.). — Gibt mit Äthylmagnesiumbromid Äthyl-bis-[2.5-dimethoxy-phenyl]-carbinol (K., G.), mit 2.5-Dimethoxy-phenylmagnesiumjodid Tris-[2.5-dimethoxy-phenyl]-carbinol (K., F.).

2.5.2'.5'-Tetramethoxy-benzophenon-oxim $C_{17}H_{19}O_5N = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3]_2C{:}N\cdot OH$. Farblose Krystalle. F: 134,5° (Kauffmann, Grombach, *A.* **344**, 75). — Lagert sich mit PCl_5 in 2.5-Dimethoxy-benzoesäure-[2.5-dimethoxy-anilid] um.

9. ***2.5.2'.6'-Tetraoxy-a-oxo-diphenylmethan, 2.5.2'.6'-Tetraoxy-a-oxo-ditan, [2.5-Dioxy-phenyl]-[2.6-dioxy-phenyl]-keton, 2.5.2'.6'-Tetraoxy-benzophenon, Euxanthonsäure*** $C_{13}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. Zur Konstitution vgl. v. Kostanecki, *B.* **27**, 1992. — *B.* Neben Hydrochinon beim Erhitzen von 1 Tl. Euxanthon (Syst. No. 2535) mit 3 Tln. Kali (Baeyer, *A.* **155**, 259; Graebe, *A.* **254**, 300). — Krystallisiert aus heißem Wasser beim Abkühlen in gelben Warzen, beim Abdampfen in gelben Nadeln (B.). Schmilzt bei 200—202°, dabei in Wasser und Euxanthon zerfallend; dieselbe Umwandlung erfolgt beim Kochen von Euxanthonsäure mit ammoniakhaltigem Wasser (B.). In Wasser viel leichter löslich als Euxanthon (B.). Die gelbe Lösung in Kalilauge wird an der Luft rasch dunkel (B.). Liefert mit Hydroxylamin Euxanthonoxim (Herzig, *M.* **13**, 417). Gibt mit Eisenchlorid eine rote Färbung (B.). — Bleisalz. Rötlichgelber Niederschlag, erhalten durch Fällen von wäßr. Euxanthonsäurelösung mit Bleiessig (B.).

2.5.2'.6'-Tetraäthoxy-benzophenon $C_{21}H_{26}O_5 = [(C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3]_2CO$. *B.* Aus Euxanthonsäure mit Äthyljodid und Kali (Herzig, *M.* **13**, 414). — Weiße Blättchen oder flache Nadeln (aus Alkohol). F: 93—95°. Schwer löslich in Alkohol.

2.5.2'.6'-Tetraacetoxy-benzophenon $C_{21}H_{18}O_9 = [(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3]_2CO$. *B.* Aus Euxanthonsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., *M.* **13**, 412). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 118—119°.

10. ***2.5.3'.4'-Tetraoxy-a-oxo-diphenylmethan, 2.5.3'.4'-Tetraoxy-a-oxo-ditan, [2.5-Dioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, 2.5.3'.4'-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.5.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon, 2-Veratroyl-hydrochinon-dimethyläther $C_{17}H_{18}O_5 = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3]_2CO$. *B.* Aus Veratroylchlorid und Hydrochinondimethyläther in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (König, v. Kostanecki, *B.* **39**, 4030). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 101—102°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

11. ***3.4.3'.4'-Tetraoxy-a-oxo-diphenylmethan, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-a-oxo-ditan, Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-keton, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_5$ $= (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Protocatechusäure und Brenzcatechin durch Erhitzen mit Zinkchlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 72446; *Frdl.* **3**, 272). — Krystalle (aus Wasser). F: 227—228°.

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon, 4-Veratroyl-veratrol $C_{17}H_{18}O_5 = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3]_2CO$. *B.* Aus Veratroylchlorid und Veratrol in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von $AlCl_3$ (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **39**, 4027; Perkin, Weizmann, *Soc.* **89**, 1661). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 145° (v. K., T.), 144° (P., W.). Löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Petroläther (P. W.). Die Krystalle färben sich beim Benetzen mit konz. Schwefelsäure orange und gehen mit gelber Farbe in Lösung (v. K., T.).

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzophenon-oxim $C_{17}H_{19}O_5N = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3]_2C{:}N\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). F: 145° (P., W., *Soc.* **89**, 1662).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_5$.

1. ***3.4.3'.4'-Tetraoxy-α-oxo-dibenzyl, [3.4-Dioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-benzyl]-keton, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-desoxybenzoin, 3.4-Dioxy-ω-[3.4-dioxy-phenyl]-acetophenon*** $C_{14}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-desoxybenzoin $C_{18}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man leitet HCl in eine Suspension von 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-tolan in Äthylmercaptan und zersetzt das sich bildende Mercaptol durch 25%ige Salzsäure (FRITSCH, *A.* **329**, 49). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und kaltem Alkohol. Löst sich in kalter konz. Schwefelsäure ohne Färbung.

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-desoxybenzoin-[β-äthoxy-vinylimid] $C_{22}H_{27}O_5N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot CH:CH\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-desoxybenzoin-acetalylimid durch Destillation unter sehr geringem Druck (FRITSCH, *A.* **329**, 58). — Glasartige, spröde Masse. $Kp_{0,35}$: 255—265°.

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-desoxybenzoin-acetalylimid $C_{24}H_{33}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C[:N\cdot CH_2\cdot CH(O\cdot C_2H_5)_2]\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-desoxybenzoin und Aminoacetal bei 200—210° (FRITSCH, *A.* **329**, 56). — Bräunlichgelbes zähflüssiges Öl. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther und Ligroin. — Spaltet sich an feuchter Luft in 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-desoxybenzoin und Aminoacetal. Gibt bei der Destillation unter sehr geringem Druck Alkohol ab und geht dabei in 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-desoxybenzoin-[β-äthoxy-vinylimid] (s. o.) über.

Verbindung $C_{20}H_{21}O_4N$. *B.* Aus 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-desoxybenzoin-acetalylimid (s. o.) durch Einw. von 75—80%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (FRITSCH, *A.* **329**, 58). — Schwach gelbe Blättchen (aus Aceton + Alkohol). F: 162°. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

2. ***2.3'.4'.5'-Tetraoxy-α-oxo-4-methyl-diphenylmethan, [3.4.5-Trioxy-phenyl]-[2-oxy-4-methyl-phenyl]-keton, 2.3'.4'.5'-Tetraoxy-4-methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.3'.4'.5'-Tetramethoxy-4-methyl-benzophenon $C_{18}H_{20}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Methyl-m-tolyl-äther und 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (P., W., *Soc.* **89**, 1663). — Braune Platten (aus Methylalkohol). F: 97°.

3. ***3.2'.3'.4'-Tetraoxy-α-oxo-4-methyl-diphenylmethan, [2.3.4-Trioxy-phenyl]-[3-oxy-4-methyl-phenyl]-keton, 3.2'.3'.4'-Tetraoxy-4-methyl-benzophenon*** $C_{14}H_{12}O_5 = HO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

2'-Oxy-3.3'.4'-trimethoxy-4-methyl-benzophenon $C_{17}H_{18}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Aus 3-Methoxy-4-methyl-benzoylchlorid und Pyrogallol-trimethyläther in CS_2 mit Aluminiumchlorid (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1662). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 109°. Leicht löslich in Kalilauge. Gibt mit $FeCl_3$ eine blutrote Färbung.

3.2'.3'.4'-Tetramethoxy-4-methyl-benzophenon $C_{18}H_{20}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2'-Oxy-3.3'.4'-trimethoxy-benzophenon (s. o.) in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (P., W., *Soc.* **89**, 1663). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 78°.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O_5$.

1. ***[2.4.6-Trioxy-phenyl]-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.6-Trioxy-β-[4-oxy-phenyl]-propiophenon, Phloretin*** $C_{15}H_{14}O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$. Zur Konstitution vgl. BOUGAULT, *C. r.* **131**, 43. — *B.* Beim Kochen von Phloridzin (Syst. No. 4776) mit verd. Säuren, neben Glykose (STASS, *A.* **30**, 200). Beim Kochen von Glycyphyllin (Syst. No. 4776) mit verd. Schwefelsäure, neben Rhamnose (RENNIE, *Soc.* **49**, 860). — *Darst.* Man löst 20 g Phloridzin in 140 g fast kochenden Wassers, fügt 50 g 20%iger heißer Schwefelsäure hinzu und erhält das Ganze nahezu auf Siedehitze. Nach dem Erkalten filtriert man das Phloretin ab und wäscht es mit kaltem Wasser (SCHIFF, *A.* **172**, 357). — Blättchen. Schmeckt süß (ST.). F: 250° (Zers.) (R.), 253—255° (Zers.) (SCH., *B.* **14**, 304). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser und in Äther, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol, Methylalkohol und heißem Eisessig (ST.). 1000 Tle. Wasser lösen bei 15—17° 0,12 bis 0,125 Tle. Phloretin, 1000 Tle. trockner Äther lösen bei 15—17° 3,4 Tle. Phloretin; ein kleiner Gehalt (1%) an absol. Alkohol erhöht die Löslichkeit in Äther auf das 6—7,4-fache,

ein kleiner Gehalt (1 %) an Wasser auf das 10,6—14-fache (SCH., *A.* **229**, 374). Löst sich in Alkalien; die Lösungen absorbieren an der Luft Sauerstoff (ST.). — Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Phloretinsäure (p-Oxy-hydrozimtsäure) und Phloroglucin (HLASIWETZ, *J.* **1855**, 700; SCH., *A.* **172**, 357). Gibt beim Kochen mit methylalkoholischem Kali und CH_3I Trimethylphloretin $(CH_3)_3C_6H_2O_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (S. 500) neben anderen Produkten (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **28**, 1396). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein Tetraacetat (C., SI., *B.* **28**, 1395), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Triacetat des 5.7-Dioxy-4-[β-(4-oxy-phenyl)-äthyl]-cumarins (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2557) (C., SI., *B.* **27**, 1632; **28**, 1395). — 3 $NH_3 + C_{15}H_{14}O_5$. *Darst.* Durch Sättigen von Phloretin mit Ammoniakgas (ST.). Fest, amorph. — Silbersalz. Sehr unbeständiger Niederschlag (ST.). — $5PbO + 2C_{15}H_{14}O_5$. Wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Bleiessig erhalten (ST.).

HO· O CO CH C OH $CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$

Phloretintetraacetat $C_{23}H_{22}O_9 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 10 g Phloretin mit 50 g Essigsäureanhydrid (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **28**, 1395; vgl. MICHAEL, *B.* **27**, 2686). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94° (C., S.), 93,5° bis 94,5° (M.). Unlöslich in Ligroin und kaltem Äther, löslich in heißem Eisessig, Aceton, Benzol, Essigester und Chloroform (M.).

x.x.x.x-Tetrabrom-phloretin $C_{15}H_{10}O_5Br_4 = C_{15}H_6OBr_4(OH)_4$. *B.* Aus Phloretin und überschüssigem Brom (SCHMIDT, HESSE, *A.* **119**, 104). — Blaßgelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—210°. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht in Äther.

2. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[β-(3.4-dioxy-phenyl)-äthyl]-keton, α-Oxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, 2.4-Dioxy-β-[3.4-dioxy-phenyl]-propiophenon*** $C_{15}H_{14}O_5 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-[4-methoxy-2-acetoxy-phenyl]-γ-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-4-methoxy-2-acetoxy-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propiophenon, 3.4.4′-Trimethoxy-2′-acetoxy-chalkon-dibromid[1]) $C_{20}H_{20}O_6Br_2 = (CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.4′-Trimethoxy-2′-acetoxy-chalkon durch Bromieren in Schwefelkohlenstoff (BLOM, TAMBOR, *B.* **38**, 3591). — Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). Zersetzt sich bei 122°. — Wird von alkoh. Kali in 6-Methoxy-3-oxo-2-[3.4-dimethoxy-benzal]-cumaran (s. nebenst. Formel) übergeführt.

$CH_3\cdot O\cdot$ O C:CH· ·O·CH_3 CO O·CH_3

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-[4-äthoxy-2-acetoxy-phenyl]-γ-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-4-äthoxy-2-acetoxy-β-[3.4-dimethoxy-phenyl]-propiophenon, 3.4-Dimethoxy-4′-äthoxy-2′-acetoxy-chalkon-dibromid[1]) $C_{21}H_{22}O_6Br_2 = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dimethoxy-4′-äthoxy-2′-acetoxy-chalkon mit Brom in Schwefelkohlenstoff (v. KOSTANECKI, RÓŻYCKI, *B.* **32**, 2258). — Weißes Krystallpulver (aus Benzol-Ligroin). Schmilzt bei 112—114° (unter Gasentwicklung). — Wird von alkoh. Kali in 6-Äthoxy-3-oxo-2-[3.4-dimethoxy-benzal]-cumaran übergeführt.

β.γ-Dibrom-α-oxo-α-[4-äthoxy-2-acetoxy-phenyl]-γ-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-propan, α.β-Dibrom-4-äthoxy-2-acetoxy-β-[3-methoxy-4-äthoxy]-propiophenon, 3-Methoxy-4.4′-diäthoxy-2′-acetoxy-chalkon-dibromid[1]) $C_{22}H_{24}O_6Br_2 = (C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Methoxy-4.4′-diäthoxy-2′-acetoxy-chalkon mit Brom in Schwefelkohlenstoff (v. KOSTANECKI, RÓŻYCKI, *B.* **32**, 2260). — Weiße Krystallkrusten (aus Äther). F: 107—108°. Liefert bei der Einw. von alkoh. Kali 6-Äthoxy-3-oxo-2-[3-methoxy-4-äthoxy-benzal]-cumaran.

3. ***4.3′.4′.5′-Tetraoxy-α-oxo-3-äthyl-diphenylmethan, [3.4.5-Trioxy-phenyl]-[4-oxy-3-äthyl-phenyl]-keton, 4.3′.4′.5′-Tetraoxy-3-äthyl-benzophenon*** $C_{15}H_{14}O_5 = HO\cdot C_6H_3(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

4.3′.4′.5′-Tetramethoxy-3-äthyl-benzophenon $C_{19}H_{22}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(C_2H_5)\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus o-Äthyl-anisol, 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid und $AlCl_3$ (v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, *B.* **40**, 3666 Anm.). — Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 105°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Alkali α-Oxy-4.3′.4′.5′-tetramethoxy-3-äthyl-diphenylmethan (Bd. VI, S. 1191). — Färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure orange und löst sich darin mit gelber Farbe.

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

5. 1-Methyl-3-[3.4-dioxy-phenyl]-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-on-(5)
$C_{17}H_{18}O_5 = HC\left\langle\begin{matrix}CO\text{———}CH(CO\cdot CH_3)\\ C(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\end{matrix}\right\rangle CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

1-Methyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-oxim-(5) $C_{18}H_{21}O_5N = HC\left\langle\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot CH(CO\cdot CH_3)\\ C(CH_3)\text{——}CH(CO\cdot CH_3)\end{matrix}\right\rangle CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 1-Methyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) (S. 537) mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. alkoh. Lösung auf 90° (KNOEVENAGEL, ALBERT, *B.* **37**, 4481). — F: 223—224°. Sehr leicht löslich in der Wärme, in Alkohol, Eisessig und Chloroform, löslich in warmem Benzol, schwer löslich in der Wärme, in Ligroin, Äther und Wasser.

6. Trimethylphloretin $C_{18}H_{20}O_5$ =
$OC\left\langle\begin{matrix}CH(CH_3)\text{—}CO\\ C(CH_3)_2\text{—}CO\end{matrix}\right\rangle CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$ (?) bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 10 g Phloretin, 15 g KOH, gelöst in 90 ccm Methylalkohol, und 50 g Methyljodid bei gelindem Erwärmen; man krystallisiert das Rohprodukt aus Alkohol um (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **28**, 1396; vgl. BOUGAULT, *C. r.* **131**, 43). — Blättchen (aus Alkohol). F: 152° (C., S.).

Methyläther $C_{19}H_{22}O_5 = (CH_3)_3C_6H_2O_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung des Rückstandes der bei der Darstellung des Trimethylphloretins erhaltenen alkoh. Mutterlauge mit Methyljodid, KOH und Methylalkohol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **28**, 1397). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 58°.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_5$.

1. 3.5-Dioxy-2-benzoyl-benzochinon-(1.4), 3.5-Dioxy-2-benzoyl-chinon
$C_{13}H_8O_5 = HO\cdot C\left\langle\begin{matrix}CO\cdot C(OH)\\ CH\text{——}CO\end{matrix}\right\rangle C\cdot CO\cdot C_6H_5$.

3-Oxy-5-methoxy-2-benzoyl-benzochinon-(1.4)-oxim-(4) bezw. **3-Nitroso-2.6-dioxy-4-methoxy-benzophenon, Nitrosocotoin** $C_{14}H_{11}O_5N = CH_3\cdot O\cdot C\left\langle\begin{matrix}C(:N\cdot OH)\cdot C(OH)\\ CH\text{————}CO\end{matrix}\right\rangle C\cdot CO\cdot C_6H_5$ bezw. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine auf 0° abgekühlte Lösung von 5 g Cotoin (S. 419) in 15 ccm Alkohol und 10 ccm Eisessig mit einer Lösung von 3 g KNO_2 in 10 ccm Wasser (POLLAK, *M.* **22**, 999). — Krystallisiert aus Eisessig in zwei Formen, die sich leicht ineinander überführen lassen: orangegelbe, leicht verwitternde und dabei an Gewicht verlierende Nadeln (überwiegend aus verd. Lösungen) und dunkelrote, luft- und gewichtsbeständige Blättchen (überwiegend aus konz. Lösungen). Beide Formen schmelzen bei 153—154° (unkorr.). Fast unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich löslich in warmem Alkohol, leicht in Essigester, Benzol und Eisessig.

[Nebenstehende Formel: C_6-Ring mit ON, OH (oben), $CH_3\cdot O\cdot$ (links), $\cdot CO\cdot C_6H_5$ (rechts), OH (unten)]

2. 2.3.4-Trioxy-α.α'-dioxo-dibenzyl, Phenyl-[2.3.4-trioxy-phenyl]-diketon, 2.3.4-Trioxy-benzil $C_{14}H_{10}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Bei 1-stdg. Kochen des 2.3.4-Trioxy-benzil-dioxims (s. u.) mit Wasser + verd. Salzsäure (NOELTING, KADIERA, *B.* **39**, 2059). — Nadeln (aus Wasser). F: 143°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Lösung, mit verd. Kalilauge eine grünstichig gelbe. Färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle und gechromte Wolle oliv.

2.3.4-Trioxy-benzil-α'-oxim $C_{14}H_{11}O_5N = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus [2.3.4-Trioxy-phenyl]-benzyl-keton durch Lösen in wäßr. Natronlauge, Zusatz von $NaNO_2$ und Versetzen mit Salzsäure oder durch Amylnitrit und verd. Salzsäure in Äther (N., K., *B.* **39**, 2058). — Hellgelbe Würfel (aus Wasser). F: 144°. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform. Die grüngelbe Lösung in verd. Kalilauge färbt sich beim Erwärmen oder Stehen schmutziggelb unter Abscheidung eines grünen Niederschlages. Färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle olivorange, gechromte Wolle olivgrünstichig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2.3.4-Trioxy-benzil-dioxim $C_{14}H_{12}O_5N_2 = C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus [2.3.4-Trioxy-phenyl]-benzyl-ketoxim (S. 423) durch Lösen in verd. Natronlauge, Zusatz

von $NaNO_2$ und Versetzen mit verd. Schwefelsäure (N., K., *B.* **39**, 2059). — Krystalle (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig in warmem Wasser. Die gelbe Lösung in verd. Kalilauge ändert weder beim Stehen noch beim Erwärmen ihre Farbe. Färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle grünstichig olivorange, gechromte Wolle grünstichig oliv. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_5$.

1. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[2.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.γ-bis-[2.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4-Dioxy-ω-[2.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 2.4.2'.4'-Tetraoxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Oxy-4-methoxy-ω-[2.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-2.4.4'-trimethoxy-chalkon[1]) $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-4-methoxy-acetophenon (Päonol) und 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd in alkoh.-alkal. Lösung (v. Kostanecki, Lampe, Triulzi, *B.* **39**, 92). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Lösung in konz. Schwefelsäure fuchsinrot. — Geht durch 24-stdg. Kochen mit Alkohol + 10%iger Salzsäure in 7.2'.4'-Trimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) über.

4-Methoxy-2-acetoxy-ω-[2.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2.4.4'-Trimethoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]) $C_{20}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. Hellgelbe Warzen (aus verd. Alkohol). F: 110—112° (v. K., L., T., *B.* **39**, 93).

2. ***[2.5-Dioxy-phenyl]-[2.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.5-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.5-Dioxy-ω-[2.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 2.4.2'.5'-Tetraoxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Oxy-5-methoxy-ω-[2.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-2.4.5'-trimethoxy-chalkon[1]) $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und 2-Oxy-5-methoxy-acetophenon in alkoh.-alkal. Lösung, neben kleinen Mengen 6.2'.4'-Trimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) (Syst. No. 2556) (Bonifazi, v. Kostanecki, Tambor, *B.* **39**, 88). — Orangegelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 118°. Lösung in konz. Schwefelsäure fuchsinrot. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht neben der Acetylverbindung (s. u.) 6.2'.4'-Trimethoxy-4-oxo-flavan. Letzteres bildet sich auch beim Kochen der alkoh. Lösung mit Salzsäure.

5-Methoxy-2-acetoxy-ω-[2.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2.4.5'-Trimethoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]) $C_{20}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O)(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von 2'-Oxy-2.4.5'-trimethoxy-chalkon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, neben 6.2'.4'-Trimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) (B., v. K., T., *B.* **39**, 88). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 87°.

3. ***[2.4-Dioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-[2.4-dioxy-phenyl]-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4-Dioxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.4'-Tetraoxy-chalkon***[1]), ***Butein*** $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *V.* Neben 7.3'.4'-Trioxy-4-oxo-flavan (O = 1) (Butin; Syst. No 2556) als Glykosid in den Blüten von Butea frondosa (Perkin, Hummel, *Soc.* **85**, 1460). — *B.* Neben Butin beim Kochen eines wäßr. Extraktes der Blüten von Butea frondosa mit Schwefelsäure (P., H.). Aus Butin durch Kochen mit verd. Kalilauge (P., H.). — Orangegelbe Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus verd. Alkohol). F: 213—215°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther, sehr wenig in heißem Wasser. — Gibt beim Schmelzen mit Alkalien Resorcin und Protocatechusäure, beim Kochen mit 50%iger Kalilauge Resacetophenon und Protocatechusäure. Geht beim Kochen mit verd. alkoh. Schwefelsäure teilweise in Butin über. Bei der Methylierung entstehen 7.3'.4'-Trimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) (Butintrimethyläther) und Buteintrimethyläther.

2-Oxy-4-methoxy-ω-[4-oxy-3-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-4-methoxy-ω-vanillal-acetophenon, 4.2'-Dioxy-3.4'-dimethoxy-chalkon[1]) $C_{17}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot OH$. *B.* Aus Päonol und Vanillin in wäßr.-alkoh. Natronlauge (Miłobędzka, v. Kostanecki, Lampe, *B.* **43**, 2163). — Prismatische gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°. Löst sich in Natronlauge mit oranger Farbe. Färbt sich beim Benetzen mit konz. Schwefelsäure rot und geht mit oranger Farbe in Lösung.

2-Oxy-4-methoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-3.4.4'-trimethoxy-chalkon[1]), **Butein-trimethyläther** $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Butin oder Butein durch Dimethylsulfat und Natronlauge, neben

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

7.3'.4'-Trimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) (Butintrimethyläther) (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **85**, 1466). Aus Veratrumaldehyd und Päonol bei Gegenwart von alkoh. Kali (P., H.,; v. KOSTANECKI, NITKOWSKI, *B.* **38**, 3587). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 156—158° (P., H.). Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (P., H.). — Geht beim Digerieren mit alkoh. Schwefelsäure in Butintrimethyläther über (P., H.; v. K., N.).

2-Oxy-4-äthoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-3.4-dimethoxy-4'-äthoxy-chalkon[1]) $C_{19}H_{20}O_5$ = $(C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-4-äthoxy-acetophenon und Veratrumaldehyd in alkoh. Natronlauge (v. KOSTANECKI, RÓŻYCKI, *B.* **32**, 2257). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 124—125° (v. K., R.). — Gibt beim Kochen der alkoh. Lösung mit 10%iger Schwefelsäure 3'.4'-Dimethoxy-7-äthoxy-4-oxo-flavan (O = 1) (v. K., LAMPE, TAMBOR, *B.* **37**, 788). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (v. K., R.).

2-Oxy-4-äthoxy-ω-[3-methoxy-4-äthoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-3-methoxy-4.4'-diäthoxy-chalkon[1]) $C_{20}H_{22}O_5$ = $(C_2H_5\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-4-äthoxy-acetophenon und Vanillinäthyläther (S. 256) mittels alkoh. Natronlauge (v. KOSTANECKI, RÓŻYCKI, *B.* **32**, 2259). — Tiefgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 121—122°.

4-Methoxy-2-acetoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.4'-Trimethoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]) $C_{20}H_{20}O_6$ = $(CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Hellgelbe Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 90° (v. KOSTANECKI, NITKOWSKI, *B.* **38**, 3587).

4-Äthoxy-2-acetoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 3.4-Dimethoxy-4'-äthoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]) $C_{21}H_{22}O_6$ = $(C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 106° (v. KOSTANECKI, RÓŻYCKI, *B.* **32**, 2258).

4-Äthoxy-2-acetoxy-ω-[3-methoxy-4-äthoxy-benzal]-acetophenon, 3-Methoxy-4.4'-diäthoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]) $C_{22}H_{24}O_6$ = $(C_2H_5\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)\cdot C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 103—104° (v. K., R., *B.* **32**, 2259).

4-Methoxy-2-acetoxy-ω-[3-methoxy-4-acetoxy-benzal]-acetophenon, 3.4'-Dimethoxy-4.2'-diacetoxy-chalkon[1]) $C_{21}H_{20}O_7$ = $(CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Schwach gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 155° (MIŁOBĘDZKA, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **43**, 2164).

2.4-Diacetoxy-ω-[3.4-diacetoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'4'-Tetraacetoxy-chalkon[1]), **Buteintetraacetat** $C_{23}H_{20}O_9$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 129—131° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **85**, 1464).

4. ***[2.5-Dioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-γ-[2.5-dioxy-phenyl]-α-[3.4-dioxy-phenyl]-α-propylen, 2.5-Dioxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.5'-Tetraoxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_5$ = $(HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Oxy-5-methoxy-ω-[4-oxy-3-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-5-methoxy-ω-vanillal-acetophenon, 4.2'-Dioxy-3.5'-dimethoxy-chalkon[1]) $C_{17}H_{16}O_5$ = $(CH_3\cdot O)(HO)C_6H_3\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot OH$. *B.* Aus Vanillin und 2-Oxy-5-methoxy-acetophenon in wäßr.-alkoh. Natronlauge (MIŁOBĘDZKA, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **43**, 2164). — Orangerote Blättchen (aus Alkohol). F: 122—123°. Löslich in Natronlauge und in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe.

5. ***[2.3.4-Trioxy-phenyl]-[2-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[2.3.4-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.3.4-Trioxy-ω-[2-oxy-benzal]-acetophenon, 2.3.4-Trioxy-ω-salicylal-acetophenon, 2.2'.3'.4'-Tetraoxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_5$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2-Oxy-3.4-dimethoxy-ω-[2-methoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-2.3'.4'-trimethoxy-chalkon[1]) $C_{18}H_{18}O_5$ = $(CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3.4-dimethoxy-acetophenon und 2-Methoxy-benzaldehyd in alkoh. Natronlauge (COHEN, v. KOSTANECKI, *B.* **37**, 2628). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Lösung in konz. Schwefelsäure orangerot. — Gibt beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure 7.8.2'-Trimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1).

3.4-Dimethoxy-2-acetoxy-ω-[2-methoxy-benzal]-acetophenon, 2.3'.4'-Trimethoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]) $C_{20}H_{20}O_6$ = $(CH_3\cdot O)_2(CH_3\cdot CO\cdot O)C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 88° (COHEN, v. KOSTANECKI, *B.* **37**, 2629).

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

6. ***[2.3.4-Trioxy-phenyl]-[3-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[3-oxy-phenyl]-γ-[2.3.4-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.3.4-Trioxy-ω-[3-oxy-benzal]-acetophenon, 3.2'.3'.4'-Tetraoxy-chalkon***[1] $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2-Oxy-3.4-dimethoxy-ω-[3-methoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-3.3'.4'-trimethoxy-chalkon[1] $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3.4-dimethoxy-acetophenon und 3-Methoxy-benzaldehyd in kaltem alkoh. Natron (v. Kostanecki, Schleifenbaum, *B.* **37**, 2631). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°. Färbt sich beim Betupfen mit konz. Schwefelsäure dunkelrot und löst sich darin mit orangegelber Farbe. Gibt beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure 7.8.3'-Trimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1).

3.4-Dimethoxy-2-acetoxy-ω-[3-methoxy-benzal]-acetophenon, 3.3'.4'-Trimethoxy-2'-acetoxy-chalkon[1] $C_{20}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 80—81° (v. K., Sch., *B.* **37**, 2632).

7. ***[2.3.4-Trioxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.3.4-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.3.4-Trioxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenon, 4.2'.3'.4'-Tetraoxy-chalkon***[1] $C_{15}H_{12}O_3 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

2-Oxy-3.4-dimethoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-3.4-dimethoxy-ω-anisal-acetophenon, 2'-Oxy-4.3'.4'-trimethoxy-chalkon[1] $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3.4-dimethoxy-acetophenon und Anisaldehyd in alkoh.-alkal. Lösung (v. Kostanecki, Schreiber, *B.* **38**, 2749). — Gelbe Tafeln. F: 131—132°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure 7.8.4'-Trimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1). Färbt sich beim Benetzen mit konz. Schwefelsäure dunkelrot und geht dann mit orangegelber Farbe in Lösung.

3.4-Dimethoxy-2-acetoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 3.4-Dimethoxy-2-acetoxy-ω-anisal-acetophenon, 4.3'.4'-Trimethoxy-2'-acetoxy-chalkon[1] $C_{20}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89—90° (v. K., Sch., *B.* **38**, 2749).

8. ***[2.4.6-Trioxy-phenyl]-[4-oxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4.6-Trioxy-ω-[4-oxy-benzal]-acetophenon, 4.2'.4'.6'-Tetraoxy-chalkon***[1]**, *Naringenin*** $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. Tutin, *Soc.* **97**, 2057. — *B.* Aus Naringin (Syst. No. 4776) durch 6—8-stdg. Erwärmen mit 2—3%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade, neben Rhamnose (Will, *B.* **18**, 1316; **20**, 296). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 248° (W., *B.* **20**, 297). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (W., *B.* **18**, 1322). Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt (W., *B.* **18**, 1322). Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ tief rotbraun gefärbt (W., *B.* **18**, 1322). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Stehen in Rot umschlägt (W., *B.* **18**, 1322). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kali in Phloroglucin und 4-Oxy-zimtsäure (W., *B.* **18**, 1322; **20**, 299). Gibt beim Kochen mit Natriumamalgam und Wasser einen roten Farbstoff (W., *B.* **18**, 1322).

2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-anisal-acetophenon, 2'-Oxy-4.4'.6'-trimethoxy-chalkon[1] $C_{18}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon, Anisaldehyd und NaOH in Alkohol (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **37**, 792). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 113° (v. K., T.). Färbt sich beim Benetzen mit konz. Schwefelsäure rot und löst sich darin mit oranger Farbe (v. K., T.). Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure 5.7.4'-Trimethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) (v. K., Lampe, T., *B.* **37**, 2097).

2.4-Dimethoxy-6-acetoxy-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon, 2.4-Dimethoxy-6-acetoxy-ω-anisal-acetophenon, 4.2'.4'-Trimethoxy-6'-acetoxy-chalkon[1] $C_{20}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2(CH_3 \cdot CO \cdot O)C_6H_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 2'-Oxy-4.4'.6'-trimethoxy-chalkon, Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (v. Kostanecki, Tambor, *B.* **37**, 793). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 120°.

9. ***α.γ-Dioxo-α-phenyl-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.6-Trioxy-dibenzoylmethan, 2.4.6-Trioxy-ω-benzoyl-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.6-Trimethoxy-dibenzoylmethan, 2.4.6-Trimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{18}H_{18}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon und Benzoesäureäthylester in Gegenwart von Natrium (Emilewicz, v. Kostanecki, Tambor,

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

B. **32**, 2448; v. K., T., *B.* **33**, 333 Anm. 2). — Gelbliche Spieße (aus verd. Alkohol). F: 100° (E., v. K., T.). — $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot (E., v. K., T.). Geht durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure in 5.7-Dioxy-flavon (O = 1) (Chrysin; Syst. No. 2536) über (E., v. K., T.).

x.x-Dibrom-2.4.6-trimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon $C_{18}H_{16}O_5Br_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf 2.4.6-Trimethoxy-ω-benzoyl-acetophenon in CS_2 (E., v. K., T., *B.* **32**, 2449 Anm. 1; Czajkowski, v. K., T., *B.* **33**, 1990 Anm. 2). — Nadeln (aus Chloroform-Äther). F: 132° (Cz., v. K., T.).

10. ***4-Acetyl-6-benzoyl-pyrogallol*** oder ***5-Acetyl-4-benzoyl-pyrogallol*** $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(OH)_3\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Das Monoacetat entsteht beim Eintröpfeln von 10 g $POCl_3$ in ein heißes Gemisch aus 10 g 2.3.4-Trioxy-benzophenon, 40 g Eisessig und 15 g $ZnCl_2$. Man zerlegt das Acetat (1 Tl.) durch Erwärmen mit 20 Tln. 70%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade und krystallisiert das Verseifungsprodukt aus Alkohol um (Nencki, Ж. **25**, 115; *B.* **26** Ref., 587). — Ist in Form seines Bis-phenylhydrazons (Syst. No. 2065) charakterisiert. — Färbt mit Tonerde gebeizte Faser gelb.

Monoacetat $C_{17}H_{14}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(OH)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* s. die vorhergehende Verbindung. — Nadeln (aus Alkohol). F: 165° (N., Ж. **25**, 115; *B.* **26** Ref., 587).

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_5$.

1. ***a.γ-Dioxo-a-[3-oxy-phenyl]-γ-[4.6-dioxy-2-methyl-phenyl]-propan, 4.6.3′-Trioxy-2-methyl-dibenzoylmethan, 4.6-Dioxy-2-methyl-ω-[3-oxy-benzoyl]-acetophenon*** $C_{16}H_{14}O_5 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Trimethyläther $C_{19}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.6-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon und 3-Methoxy-benzoesäure-methylester beim Erhitzen in Gegenwart von Natrium (Tambor, *B.* **41**, 796). — Prismen (aus Alkohol). F: 107°. — Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ dunkelrot. Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure 7.3′-Dioxy-5-methyl-flavon (O = 1) (Syst. No. 2536).

2. ***a.γ-Dioxo-a-[2-oxy-phenyl]-γ-[2.6-dioxy-4-methyl-phenyl]-propan, 2.6.2′-Trioxy-4-methyl-dibenzoylmethan, 2.6-Dioxy-4-methyl-ω-[2-oxy-benzoyl]-acetophenon*** $C_{16}H_{14}O_5 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Trimethyläther $C_{19}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dimethoxy-4-methyl-acetophenon und 2-Methoxy-benzoesäure-methylester mit Natrium auf 130° (Tambor, *B.* **41**, 788). — Schwach rosa Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Die Lösung in Alkohol wird durch $FeCl_3$ blutrot gefärbt. Die alkal. Lösung wird durch CO_2 zersetzt. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 5.2′-Dioxy-7-methyl-flavon (O = 1) (Syst. No. 2536).

3. ***a.γ-Dioxo-a-[3-oxy-phenyl]-γ-[2.6-dioxy-4-methyl-phenyl]-propan, 2.6.3′-Trioxy-4-methyl-dibenzoylmethan, 2.6-Dioxy-4-methyl-ω-[3-oxy-benzoyl]-acetophenon*** $C_{16}H_{14}O_5 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Trimethyläther $C_{19}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch Erwärmen von 2.6-Dimethoxy-4-methyl-acetophenon mit 3-Methoxy-benzoesäure-methylester und Natrium auf 130° (Tambor, *B.* **41**, 789). — Hellbraune Prismen (aus Alkohol). F: 98°. — Die Lösung in Alkohol wird durch $FeCl_3$ blutrot. Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 5.3′-Dioxy-7-methyl-flavon (O = 1) (Syst. No. 2536).

4. ***a.γ-Dioxo-a-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.6-dioxy-4-methyl-phenyl]-propan, 2.6.4′-Trioxy-4-methyl-dibenzoylmethan, 2.6-Dioxy-4-methyl-ω-[4-oxy-benzoyl]-acetophenon*** $C_{16}H_{14}O_5 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

Trimethyläther $C_{19}H_{20}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dimethoxy-4-methyl-acetophenon und Anissäuremethylester beim Erhitzen mit Natrium (Tambor, *B.* **41**, 790). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 97—98°. — Die Lösung in Alkohol wird durch $FeCl_3$ blutrot. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht 5.4′-Dioxy-7-methyl-flavon (O = 1) (Syst. No. 2536).

5. ***5.6-Dioxy-1-oxo-2-[2.4-dioxy-benzyl]-hydrinden, 5.6-Dioxy-2-[2.4-dioxy-benzyl]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{14}O_5 = (HO)_2C_6H_2<^{CO}_{CH_2}>CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

Tetramethyläther $C_{20}H_{22}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}CH\cdot CH_2\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man digeriert 5.6-Dimethoxy-2-[2.4-dimethoxy-benzal]-hydrindon-(1) (S. 528) in Alkohol mit Natriumamalgam oder reduziert es mit Zink und Essigsäure (Perkin, Robinson, *Soc.* **91**, 1101). — Flocken (aus Benzol + Petroläther). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe auf, die mit Wasser blau wird.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_5$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_5$.

Nur diejenigen Trioxy-anthrachinone sind technisch brauchbare Beizenfarbstoffe, die zwei Hydroxyle in der 1.2-Stellung (Alizarin-Stellung) enthalten; vgl. S. 439. — Abhängigkeit der Farbe von der Hydroxylstellung: v. Georgievics, *C.* **1905** I, 1515.

1. ***1.2.3-Trioxy-anthrachinon, Anthragallol*** $C_{14}H_8O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Durch ca. 8-stdg. Erhitzen von Gallussäure mit 2 Tln. Benzoesäure und 20 Tln. konz. Schwefelsäure auf schließlich 125°; man gießt die erkaltete Mischung in Wasser und kocht das ausgeschiedene Produkt wiederholt mit Wasser aus (Seuberlich, *B.* **10**, 39). Durch Erhitzen von Pyrogallol mit 2 Tln. Phthalsäureanhydrid und 50 Tln. konz. Schwefelsäure auf schließlich 160° (Seu.). Man kocht 1.3-Dinitro-2-oxy-anthrachinon (S. 345) mit Natronlauge und Ferrosulfat oder reduziert es mit Zinnchlorür in siedender alkal. Lösung zum Diamin und führt dieses durch Diazotieren und Umkochen oder durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck in Anthragallol über (Simon, D. R. P. 119755; *C.* **1901** I, 979; *Frdl.* **6**, 333). Aus Anthragalloltrimethyläther durch Erhitzen mit ca. 80%iger Schwefelsäure (60° Bé) auf 160° (Höchster Farbw., D. R. P. 158278; *C.* **1905** I, 704). — Krystalle (aus schwach mit Essigsäure angesäuertem Alkohol). F: 310° (Cahn, *B.* **19**, 2335), 312—313° (Perkin, Hummel, *Soc.* **63**, 1163); zersetzt sich beim Schmelzen (Seu.). Sublimiert bei ca. 290° in orangefarbenen Nadeln (Seu.). Kaum löslich in Wasser, Chloroform, CS_2, löslich in Alkohol, Äther und Eisessig mit braungelber Farbe (Seu.). Braunrot löslich in konz. Schwefelsäure, durch Wasser unverändert fällbar (Seu.). Absorptionsspektrum der Lösung in konz. Schwefelsäure: Liebermann, v. Kostanecki, *B.* **19**, 2331; Cahn, *B.* **19**, 2334; Lie., *B.* **21**, 2527; Krüss, *Ph. Ch.* **2**, 326. Wäßr. Kali- oder Natronlauge lösen mit grüner Farbe, die sich beim Erhitzen unter Luftabschluß nicht verändert, an der Luft in Gelbbraun übergeht (Seu.). Konz. wäßr. Ammoniak löst in der Kälte mit schmutziggrüner, beim Stehen oder Erhitzen in Blau übergehender Farbe (Seu.). — Durch Autoxydation in alkal. Lösung an der Luft entsteht, besonders rasch im direkten Sonnenlicht, 3-Oxy-naphthochinon-(1.4)-essigsäure-(2) (Syst. No. 1439) (Bamberger, Praetorius, *M.* **22**, 587; **23**, 688). Anthragallol gibt beim Versetzen mit Natriumperoxyd und Alkohol, dann mit Wasser eine dunkelblaue, fast schwarze Färbung (Alvarez, *Chem. N.* **94**, 297). Beim Erwärmen von fein suspendiertem Anthragallol mit verd. Salpetersäure entsteht Phthalsäure (Seu.). Trägt man trocknes Anthragallol bei —18° vorsichtig in rote rauchende Salpetersäure ein (Bamberger, Böck, *M.* **18**, 284) oder bringt man es mit den Dämpfen wasserfreier Salpetersäure in Berührung (Bam., Bö., *M.* **22**, 718), so erhält man „Pseudonitroanthragallol" (S. 506). Durch Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat unter Zusatz von Borsäure auf 200—240° erfolgt Oxydation zu 1.2.3.4-Tetraoxy-anthrachinon (Bayer & Co., D. R. P. 86968; *Frdl.* **4**, 276). Letzteres entsteht auch, wenn man Anthragallol bei Gegenwart von Borsäure in kalter konz. Schwefelsäure mit HNO_3, MnO_2 oder Persulfaten oxydiert (Bayer & Co., D. R. P. 102638; *Frdl.* **5**, 264). Durch Erhitzen von Anthragallol mit Zinkstaub wird Anthracen gebildet (Wolf, *J.* **1881**, 573). Natriumamalgam bewirkt Reduktion zu Alizarin (?) (Seu.). Beim Kochen mit Zinn und Eisessig unter allmählichem Zusatz von Salzsäure entsteht 1.2.3- oder 2.3.4-Trioxy-anthron-(9) (S. 430) (Lie., *B.* **21**, 444), während man beim Kochen mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das Pentaacetat des 1.2.3.9.10-Pentaoxy-anthracens (Bd. VI, S. 1191) erhält (Lie., *B.* **21**, 1172). Einw. von Chlor auf eine Suspension in Eisessig ergibt 4-Chlor-anthragallol, Brom liefert 4-Brom-anthragallol (Slama, *C.* **1899** II, 966). 3—4-stdg. Erhitzen von Anthragallol mit konz. Schwefelsäure auf 130—140° führt zur Bildung einer Sulfonsäure, deren gelbe wäßr. Lösung sich mit Alkalien dunkel färbt (v. Georgievics, *M.* **6**, 759). Bei Einw. von gasförmigem oder verflüssigtem Ammoniak auf Anthragallol erhält man ein Ammoniumsalz desselben, das beim Erhitzen auf 120—130° unter Wasserabspaltung in 1.3-Dioxy-2-amino-anthrachinon (Anthragallolamid) (Syst. No. 1879) übergeht; beim Kochen mit überschüssigem wäßr. Ammoniak liefert Anthragallol ein Gemisch des Ammoniumsalzes mit Anthragallolamid (Böck, *M.* **26**, 572; vgl. v. Geo., *M.* **6**, 754). — Durch Schütteln einer wäßr.-alkal. Lösung von Anthragallol mit Dimethylsulfat erhält man

geringe Mengen, durch Erhitzen von festem Natriumsalz (dargestellt durch Erhitzen von Anthragallol in Nitrobenzol mit $1^1/_2$ Mol.-Gewichten Na_2CO_3) mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol dagegen gute Ausbeuten von Anthragallol-2.3-dimethyläther (BÖCK, *M.* **23**, 1011).

Physiologische Wirkung des Anthragallols: VIETH, *Münch. med. Wochschr.* **48** [1901], 1382.

Anthragallol färbt Tonerde- und Chrombeizen braun (LIE., v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 2148; vgl. v. GEO., *C.* **1905** I, 1515) und findet als Anthracenbraun Verwendung in der Färberei (vgl. *Schultz, Tab.* No. 782).

$NaC_{14}H_7O_5$. *B.* Aus Anthragallol in heißem Alkohol mit alkoh. Natriumacetatlösung (PERKIN, *Soc.* **75**, 435). Gleicht dem Kaliumsalz. — $KC_{14}H_7O_5$. Fast schwarze Nadeln; fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich in kochendem Wasser mit dunkelbrauner Farbe (P.). — $Ba(C_{14}H_7O_5)_2$. *B.* Aus dem Kaliumsalz mit $BaCl_2$ (P.). Schwarzes, amorphes Pulver, wenig löslich in kochendem Wasser mit brauner Farbe. — Bleisalz. *B.* Durch Fällen einer alkoh. Lösung von Anthragallol mit alkoh. Bleiacetatlösung und Trocknen des Niederschlages bei 120° (LIE., JELLINEK, *B.* **21**, 1167; vgl. SEU.).

Verbindung $C_{14}H_9O_8N$ (?), „Pseudonitroanthragallol". *B.* Durch Eintragen von Anthragallol in auf mindestens —18° abgekühlte, rote rauchende Salpetersäure (BAMBERGER, BÖCK, *M.* **18**, 284), durch Einw. der Dämpfe von wasserfreier Salpetersäure (aus konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure oder gepulvertem $NaNO_3$) auf trocknes, in dünner Schicht ausgebreitetes Anthragallol (BA., BÖCK, *M.* **22**, 718; vgl. *M.* **18**, 287). — Die nicht rein erhaltene Verbindung bildet ein leuchtend hochrotes, fein krystallines Pulver, trocken haltbar, in Lösung sehr zersetzlich (BA., BÖCK, *M.* **18**, 286). Löslich in Wasser mit violettroter, nach einiger Zeit unter Abscheidung eines braungelben Niederschlages verschwindender Farbe; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, Chloroform, Benzol, Xylol mit roter bis gelber, in Alkalien mit grüner Farbe (BA., BÖCK, *M.* **18**, 286). Absorptionsspektrum in wäßr.-alkoh. und wäßr.-alkal. Lösung: EDER, *M.* **18**, 295, 302. — Beim Kochen mit Wasser scheidet sich unter Entwicklung von CO_2, etwas Stickstoffoxyd und wenig Stickstoff 4-Nitroanthragallol (S. 509) in guter Ausbeute ab (BA., BÖCK, *M.* **18**, 288). Beim Kochen mit Alkoholen wird ein großer Teil in schmierige Produkte verwandelt (BA., BÖCK, *M.* **18**, 292). Eine konz. Lösung von Chlorwasserstoff in absol. Alkohol liefert mit „Pseudonitroanthragallol" beim Erwärmen auf dem Wasserbad 4-Chlor-anthragallol (BA., BÖCK, *M.* **22**, 722). Beim Erwärmen mit wasserfreier Ameisensäure entsteht 4-Nitro-anthragallol (BA., BÖCK, *M.* **22**, 723), beim Erwärmen mit Acetylchlorid eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_8NCl$ (?) (s. u.) (BA., BÖCK, *M.* **22**, 726). — Verbindung mit Pyridin $C_{14}H_9O_8N + C_5H_5N$. *B.* Durch Zusatz einer Mischung von Pyridin und Aceton zu einer Lösung von „Pseudonitroanthragallol" in wasser- und alkoholfreiem Aceton (BA., BÖCK, *M.* **22**, 724). Indigoblaues Pulver. Löslich in Wasser und Pyridin, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Verbindung $C_{16}H_{10}O_8NCl$ (?). *B.* Durch 15—30 Minuten langes Erwärmen von „Pseudonitroanthragallol" mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100° im geschlossenen Rohr (BAMBERGER, BÖCK, *M.* **22**, 726). — Rote Krystalle mit schwach bläulichem Oberflächenschimmer. Langsam löslich in Wasser mit violetter Farbe, schwer in organischen Mitteln mit gelber Farbe, zersetzt sich bald in hydroxylhaltigen Mitteln. — Beim Erhitzen erfolgt von ca. 110° ab Braunfärbung und Abspaltung von Acetylchlorid.

1.2-Dioxy-3-methoxy-anthrachinon, Anthragallol-3-methyläther $C_{15}H_{10}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *Soc.* **91**, 2073. — *B.* Man erwärmt eine Lösung von Anthragallol-2.3-dimethyläther (BÖCK, *M.* **23**, 1017) oder von Anthragallol-1.3-dimethyläther (P.) in 20 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100°, bis sich eine Probe mit rein blauer Farbe in Kalilauge löst und gießt dann in Wasser. Man erhitzt Trimethoxybenzophenoncarbonsäure (Syst. No. 1458), erhalten durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Pyrogallol-trimethyläther in Gegenwart von $AlCl_3$, mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Borsäure auf 140° (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* **93**, 437). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol) oder Blättchen (aus Eisessig). F: 235—236° (BE., W.), 233° (Bö.), 231—232° (P.). Löslich in Alkalien mit kornblumenblauer Farbe (Bö.). Beständig gegen konz. Schwefelsäure bei 100° (P.). — Bariumsalz. Kornblumenblauer Niederschlag (Bö.).

3-Oxy-1.2-dimethoxy-anthrachinon, Anthragallol-1.2-dimethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *Soc.* **91**, 2071. — *V.* In der Wurzel von Oldenlandia umbellata (Chay-Wurzel), neben Anthragallol-1.3-dimethyläther und anderen Verbindungen (P., HUMMEL, *Soc.* **63**, 1172). — *Darst.* siehe Anthragallol-1.3-dimethyläther. — Strohgelbe, lange dünne Blättchen (aus Alkohol). F: 230—232° (P., *Soc.* **91**, 2068). Verkohlt bei höherer Temperatur unter geringfügiger Sublimatbildung (P., H., *Soc.* **63**, 1172). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig; rot löslich in Alkalien (P., H., *Soc.* **63**, 1172). — Beim Eindampfen mit Salpetersäure entsteht Phthalsäure, bei der Zinkstaubdestillation Anthracen (P., H., *Soc.* **63**, 1173). Konz. Schwefelsäure löst mit rotbrauner Farbe; bei kurzem Erhitzen der Lösung auf 150—160° (P., H., *Soc.* **63**, 1173) oder bei 7-stdg.

Erwärmen auf 100° (P., *Soc.* **91**, 2073) wird Anthragallol gebildet. Anthragallol-1.2-dimethyläther gibt mit methylalkoholischer Kalilauge und Dimethylsulfat Anthragallol-trimethyläther (P., *Soc.* **91**, 2068). Aus der heißen alkoh. Lösung erhält man mit Kaliumacetat kein Kaliumsalz (P., *Soc.* **91**, 2068). — Das Ammoniumsalz ist leicht löslich in Alkohol, das Calcium- und Bariumsalz leicht löslich in verd. Alkohol (P., H., *Soc.* **63**, 1173).

2-Oxy-1.3-dimethoxy-anthrachinon, Anthragallol-1.3-dimethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *Soc.* **91**, 2071. — *V.* In der Wurzel von Oldenlandia umbellata (Chay-Wurzel), neben Anthragallol-1.2-dimethyläther und anderen Verbindungen (P., HUMMEL, *Soc.* **63**, 1162). — *Darst.* Man extrahiert die zerkleinerte Wurzel mit wäßr. schwefliger Säure, fällt nach Zusatz von etwas Schwefelsäure durch 3-stdg. Kochen des Extraktes, erschöpft den getrockneten Niederschlag mit siedendem Toluol, schüttelt die Toluollösung mit verd. Natronlauge aus, fällt aus der alkal. Lösung das erhaltene Alizarin mit Barytwasser und säuert das Filtrat mit Salzsäure an; den gelben Niederschlag löst man in Isobutylalkohol, leitet in die siedende Lösung NH_3, zersetzt das abgeschiedene Ammoniumsalz mit Säure und trennt durch Krystallisation aus Alkohol von beigemengtem Alizarin-1-methyläther. Im Isobutylalkohol gelöst bleibt das Ammoniumsalz des Anthragallol-1.2-dimethyläthers. Man führt dieses in das leicht lösliche Bariumsalz über und zersetzt letzteres mit Säure (P., H., *Soc.* **63**, 1167, 1172; **67**, 823). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 209°; verkohlt bei höherem Erhitzen unter geringfügiger Sublimatbildung (P., H., *Soc.* **63**, 1168). Schwer löslich in Eisessig und Toluol, fast unlöslich in Chloroform und CS_2; mit rosaroter Farbe löslich in Alkalicarbonatlösungen (P., H., *Soc.* **63**, 1168). — Mit brauner Farbe löslich in Salpetersäure; beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt Phthalsäure (P., H., *Soc.* **63**, 1169). Dunkelrotbraun löslich in kalter konz. Schwefelsäure; beim Erhitzen der Lösung auf 180° entsteht Anthragallol (P., H., *Soc.* **63**, 1169), während Anthragallol-3-monomethyläther gebildet wird, wenn man die Lösung in H_2SO_4 so lange auf 100° erwärmt, bis sich eine Probe mit rein blauer Farbe in Alkali löst (P., *Soc.* **91**, 2073). Beim Erwärmen mit methylalkoholischer Kalilauge und Dimethylsulfat entsteht Anthragallol-trimethyläther (P., *Soc.* **91**, 2067). — Ammoniumsalz. *B.* Durch Einleiten von NH_3 in die heiße alkoh. Lösung von Anthragallol-1.3-dimethyläther (P., H., *Soc.* **63**, 1168). Schwer löslich in kaltem Alkohol. Zersetzt sich an der Luft. — $KC_{16}H_{11}O_5$. *B.* Aus Anthragallol-1.3-dimethyläther mit Kaliumacetat in heißem Alkohol (P., *Soc.* **91**, 2068). Violette Blättchen. Löslich in Wasser mit rosa Farbe. Wird schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt. — Calcium- und Bariumsalz sind schwer löslich in verd. Alkohol (P., H., *Soc.* **63**, 1169).

1-Oxy-2.3-dimethoxy-anthrachinon, Anthragallol-2.3-dimethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O\cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, *Soc.* **91**, 2071. — *B.* Man erhitzt 25,6 g Anthragallol und 16 g Na_2CO_3 in 120 g Nitrobenzol ca. $^1/_2$ Stde. unter Rühren auf 140—150°, trägt 38 g Dimethylsulfat ein und erhitzt noch $^1/_2$ Stde. auf 160° (BÖCK, *M.* **23**, 1013). Entsteht in geringer Menge beim Schütteln von Anthragallol in wäßr.-alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (BAMBERGER, BÖCK, *M.* **22**, 735). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160° (BÖCK, *M.* **23**, 1015). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heißem Nitrobenzol, schwer in verd. Alkalilaugen mit roter Farbe (BÖCK, *M.* **23**, 1014). — Beim Erhitzen mit wäßr. oder alkoh. Ammoniak auf 100° unter Druck entsteht eine in braunvioletten Nadeln krystallisierende, bei 231° schmelzende Verbindung, aus deren Lösung in verd. Salzsäure beim Erwärmen wieder Anthragallol-2.3-dimethyläther fällt (BÖCK, *M.* **26**, 591). Durch längeres Erwärmen der Lösung in konz. Schwefelsäure auf 100° erhält man Anthragallol-3-methyläther, während bei kurzem Erhitzen der Lösung auf 200° Anthragallol gebildet wird (BÖCK, *M.* **23**, 1017, 1018). Das Natriumsalz reagiert nicht mit CH_3I, liefert aber beim Erhitzen mit überschüssigem Dimethylsulfat in Gegenwart von $CaCO_3$ oder Na_2CO_3 Anthragalloltrimethyläther (BÖCK, *M.* **23**, 1019). — $LiC_{16}H_{11}O_5$. Carminrote Nädelchen (BÖCK, *M.* **23**, 1015). — $NaC_{16}H_{11}O_5$. *B.* Aus Anthragallol-2.3-dimethyläther in Alkohol mit wäßr.-alkoh. Natronlauge (BÖCK, *M.* **23**, 1015). Carminrote Nädelchen, die beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, verkohlen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.

1.2.3-Trimethoxy-anthrachinon, Anthragallol-trimethyläther $C_{17}H_{14}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Anthragallol-1.2- und 1.3-dimethyläther mit warmer methylalkoholischer Kalilauge und Dimethylsulfat (PERKIN, *Soc.* **91**, 2067). Durch Erhitzen des Natriumsalzes des Anthragallol-2.3-dimethyläthers mit überschüssigem Dimethylsulfat in Gegenwart von $CaCO_3$ oder Na_2CO_3 auf 180° (BÖCK, *M.* **23**, 1019). Aus 1.3-Dinitro-2-methoxy-anthrachinon durch Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D.R.P. 158278; *C.* **1905** I, 704). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 168° (B.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, leichter in Benzol; unlöslich in siedenden Alkalien (B.). — Wird durch Kochen mit verd. Salpetersäure zu Phthalsäure oxydiert (B.). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (60° Bé) auf 110° entsteht ein in Soda oder Ammoniak violett,

in verd. Natronlauge blau lösliches Spaltungsprodukt, das durch Erhitzen der Lösung in Schwefelsäure auf 160° in Anthragallol übergeht (H. F.).

1.3-Dioxy-2-äthoxy-anthrachinon, Anthragallol-2-äthyläther $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Neben dem bei 134° schmelzenden Anthragallol-diäthyläther durch mehrtägiges Erwärmen von Anthragallol in überschüssiger verd. Kalilauge mit Äthyljodid auf ca. 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* **21**, 1169). Aus Monokaliumanthragallol und C_2H_5I bei 230° (PERKIN, *Soc.* **75**, 446). — Rote Nädelchen (aus Alkohol). F: 175° (L., J.). Ziemlich löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig; orange löslich in konz. Schwefelsäure (L., J.), rot in Alkalien (P.). — Färbt gebeizte Zeuge nicht (L., J.).

1.2-Dioxy-3-äthoxy-anthrachinon, Anthragallol-3-äthyläther $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht neben dem Anthragallol-diäthyläther vom Schmelzpunkt 138° (s. u.) durch ca. 16-stdg. Erhitzen von Anthragallolblei mit Äthyljodid und Benzol auf 220° im geschlossenen Rohr; man trennt vom Diäthyläther durch Versetzen der alkoh. Lösung mit Bleiacetat, wobei das Bleisalz als dunkelblauschwarzer Niederschlag ausfällt (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* **21**, 1169). — Rote Nädelchen (aus Alkohol). F: 245° (L., J.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (L., J.). Löst sich in Natronlauge und Ammoniak mit kornblumenblauer, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (L., J.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: L., *B.* **21**, 2527; KRÜSS, *Ph. Ch.* **18**, 560. — Ist ein Beizenfarbstoff; die Färbungen sind blaustichiger als die des Alizarins (L., J.).

x-Oxy-x.x-diäthoxy-anthrachinon (x, x, x = 1, 2 und 3), Anthragallol-diäthyläther vom Schmelzpunkt 134° $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* siehe oben beim Anthragallol-2-äthyläther. — Braune Nadeln. F: 134°; ziemlich löslich in heißem Alkohol, Benzol, Eisessig und Äther; orange löslich in konz. Schwefelsäure (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* **21**. 1169). Färbt nicht gebeizte Zeuge (L., J.).

x-Oxy-x.x-diäthoxy-anthrachinon (x, x, x = 1, 2 und 3), Anthragallol-diäthyläther vom Schmelzpunkt 138° $C_{18}H_{16}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* siehe oben beim Anthragallol-3-äthyläther. — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (LIEBERMANN, *B.* **21**, 2527 Anm. 2). Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rötlichgelb (L., JELLINEK, *B.* **21**, 1170). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: L., *B.* **21**, 2527.

2.3-Dimethoxy-1-acetoxy-anthrachinon, Anthragallol-2.3-dimethyläther-1-acetat $C_{18}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Anthragallol-2.3-dimethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BÖCK, *M.* **23**, 1016). — Citronengelbe Nadeln. F: 167°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol.

1.3-Dimethoxy-2-acetoxy-anthrachinon, Anthragallol-1.3-dimethyläther-2-acetat $C_{18}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Kochen von Anthragallol-1.3-dimethyläther mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **63**, 1169). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 213—215°.

1.2-Dimethoxy-3-acetoxy-anthrachinon, Anthragallol-1.2-dimethyläther-3-acetat $C_{18}H_{14}O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von Anthragallol-1.2-dimethyläther mit Essigsäureanhydrid auf 160° im geschlossenen Rohr (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **63**, 1173). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176—178° (PERKIN, *Soc.* **91**, 2068).

3-Methoxy-1.2-diacetoxy-anthrachinon, Anthragallol-3-methyläther-1.2-diacetat $C_{19}H_{14}O_7 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 1-stdg. Kochen von Anthragallol-3-methyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BÖCK, *M.* **23**, 1017). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 184° (unscharf).

1.2.3-Triacetoxy-anthrachinon, Anthragallol-triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch 8-stdg. Kochen von Anthragallol mit Essigsäureanhydrid (SEUBERLICH, *B.* **10**, 1170). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid enthaltendem Eisessig). F: 181—182° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **63**, 1170). Unlöslich in Wasser und in kalter, sehr verd. Kalilauge (S.).

4-Chlor-1.2.3-trioxy-anthrachinon, 4-Chlor-anthragallol $C_{14}H_7O_5Cl = C_6H_4(CO)_2C_6Cl(OH)_3$. *B.* Durch Einleiten von Chlor in eine Suspension von Anthragallol in Eisessig (SLAMA, *C.* **1899** II, 966). Durch Einw. von absol.-alkoh. Salzsäure auf „Pseudonitroanthragallol" (BAMBERGER, BÖCK, *M.* **22**, 722). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223° (BA., BÖCK), 220° (S.). Löslich in Alkohol, Eisessig und Xylol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform (S.). Löslich in Kalilauge und Ammoniak mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (S.).

Triacetat $C_{20}H_{13}O_8Cl = C_6H_4(CO)_2C_6Cl(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 4-Chloranthragallol mit Essigsäureanhydrid (SLAMA, *C.* **1899** II, 966). — Gelbe Nadeln. F: 187°. Löslich in siedender Kalilauge mit roter, rasch in Grün umschlagender Farbe (S.).

4-Brom-1.2.3-trioxy-anthrachinon, 4-Brom-anthragallol $C_{14}H_7O_5Br = C_6H_4(CO)_2C_6Br(OH)_3$. *B.* Durch Bromieren von Anthragallol in Eisessig-Suspension (SLAMA, *C.* **1899** II, 966). Aus 3-Amino-alizarin, Brom und Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 126015; *C.* **1901** II, 1242). — Gelbbraune Nädelchen (aus verd. Essigsäure). F: 212° (S.), 217° (B. & Co.). Löslich in Eisessig mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit braunroter, in rauchender Schwefelsäure mit violetter Farbe (B. & Co.). — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum (S.). Bei der Oxydation mit HNO_3 entsteht Benzoesäure; salpetrige Säure wirkt zerstörend ein (S.). Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 1.2.3.4-Tetraoxy-anthrachinon (S.).

Triacetat $C_{20}H_{13}O_8Br = C_6H_4(CO)_2C_6Br(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von 4-Brom-anthragallol mit Essigsäureanhydrid (SLAMA, *C.* **1899** II, 966). — Gelbe Nadeln. F: 178°

4-Nitro-1.2.3-trioxy-anthrachinon, 4-Nitro-anthragallol $C_{14}H_7O_7N = C_6H_4(CO)_2C_6(NO_2)(OH)_3$. *B.* Scheidet sich durch Zersetzung der wäßr. Lösung von „Pseudonitro-anthragallol" (S. 506), sehr rasch beim Kochen, zu 80% der Ausgangsverbindung aus (BAMBERGER, BÖCK, *M.* **18**, 288). Entsteht auch durch Kochen von „Pseudonitroanthragallol" mit Ameisensäure (BA., BÖ., *M.* **22**, 723). — Goldbraune Krystallfederchen (aus heißem Alkohol mit heißem Ligroin) (BA., BÖ., *M.* **18**, 289) oder dunkel rubinrote Säulen (aus heißem Alkohol mit heißem Benzol) mit 1 Mol. Krystallbenzol, das an der Luft rasch abgegeben wird (BA., BÖ., *M.* **22**, 718). F: 224° (Zers.) (BA., BÖ., *M.* **18**, 290). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, Benzol, Chloroform, fast unlöslich in Wasser und Petroläther (BA., BÖ., *M.* **18**, 290). Absorptionsspektrum in Alkohol: EDER, *M.* **18**, 295, 302. Löslich in Alkalien mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit roter bis brauner Farbe (BA., BÖ., *M.* **18**, 290). Gibt mit Tonerde- oder Eisenbeize lichtbraune Töne (v. PERGER, *M.* **18**, 296). — Bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure entsteht Phthalsäure (BA., BÖ., *M.* **18**, 290).

Triacetat $C_{20}H_{13}O_{10}N = C_6H_4(CO)_2C_6(NO_2)(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-anthragallol mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (BA., BÖ., *M.* **22**, 719). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigsäureanhydrid + Eisessig). F: 233°.

2. ***1.2.4-Trioxy-anthrachinon, Purpurin*** $C_{14}H_8O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$. *V.* Findet sich hauptsächlich als Glykosid in der Krappwurzel (von Rubia tinctorum L.) (COLIN, ROBIQUET, *A. ch.* [2] **34**, 244 Anm.; RUNGE, *J. pr.* [1] **5**, 366; DEBUS, *A.* **66**, 358; **86**, 117; WOLF, STRECKER, *A.* **75**, 20); in der ostindischen Krappwurzel von Rubia Munijista (STENHOUSE, *A.* **130**, 325) oder von Rubia sikkimensis (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **63**, 1158). — *B.* Entsteht relativ reichlich neben Chinizarin bei längerem oder hohem Erhitzen eines Gemenges von p-Chlor-phenol und Phthalsäureanhydrid mit konz. Schwefelsäure (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **10**, 608). Nach vorheriger Bildung von Chinizarin durch längeres Erhitzen von 1 Tl. Anthrachinon mit 20 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. Borsäure auf 260—280° (BAYER & Co., D. R. P. 81960; *Frdl.* **4**, 274). Man erhitzt eine Lösung von 10 Tln. $NaNO_2$ in 140 Tln. konz. Schwefelsäure mit 7 Tln. Anthrachinon, 1 Tl. Metaarsensäure (D: 2) und 1,5 Tln. Quecksilbersulfat rasch bis ca. 180°, worauf die Temperatur von selbst auf 210° bis 220° steigt, gießt die erkaltete Schmelze in Wasser, kocht auf und filtriert (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 153129; *Frdl.* **7**, 183; *C.* **1904** II, 751). Aus dem x.x.x-Tribrom-anthrachinon von DIEHL (Bd. VII, S. 790) durch $1^1/_2$-stdg. Schmelzen mit Natriumhydroxyd bei 200—215° (DIEHL, *B.* **11**, 184). Aus Alizarin durch $2^1/_2$—3-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 225° (LIEBERMANN, HOHENEMSER, *B.* **35**, 1781). Bei allmählichem Eintragen von ca. 2 Tln. Ammoniumpersulfat (mit 4,87% aktivem Sauerstoff) in eine Lösung von 1 Tl. Alizarin in 20 Tln. eines Gemisches aus 18 Tln. rauchender Schwefelsäure (ca. 25% SO_3) und 2—4 Tln. konz. Schwefelsäure bei 30° (WACKER, *J. pr.* [2] **54**, 90). Durch allmähliches Erwärmen von 1 Tl. Alizarin in 8—10 Tln. konz. Schwefelsäure mit 1 Tl. Arsensäure oder MnO_2 (DE LALANDE, *C. r.* **79**, 669; *Bl.* [2] **22**, 425; *J.* **1874**, 486). Neben als Hauptprodukt entstehendem 1.2.3.4-Tetraoxy-anthrachinon durch Erwärmen von 4-Nitro-alizarin mit konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 125579; *C.* **1901** II, 1188; vgl. CARO, *A.* **201**, 353). Aus 4-Nitro-alizarin-2-alkyläthern (Höchster Farbw., D. R. P. 150322; *C.* **1904** I, 1043) oder aus 4-Nitro-alizarin-O^2-essigsäure (Hö. Fa., D. R. P. 158277; *C.* **1905** I, 703), durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure. Aus Alizarin-sulfonsäure-(4) durch Alkalischmelze (v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 176). Aus 4-Amino-alizarin, indem man es in konzentriert-schwefelsaurer Lösung diazotiert, die Lösung 2 Stdn. auf 90—100° erhitzt, in Wasser gießt und aufkocht (Hö. Fa., D. R. P. 97688; *C.* **1898** II, 696), oder indem man die schwefelsaure Diazoniumsulfatlösung in Wasser gießt und den abgeschiedenen Niederschlag durch Kochen mit verd. Säure zersetzt (SCHULTZ, ERBER, *J. pr.* [2] **74**, 284; vgl. BRASCH, *B.* **24**, 1614). Aus Purpuroxanthin (ROSENSTIEHL, *C. r.* **79**, 766; *A. ch.* [5] **18**, 229) oder Chinizarin (BAEYER, CARO, *B.* **8**, 152) durch Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure. Aus 2-Brom-chinizarin durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd (BAYER & Co., D. R. P. 114199; *C.* **1900** II, 884). Aus Purpurin-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1579) durch Erhitzen

mit konz. Schwefelsäure oder unter Druck mit verd. Mineralsäuren (Hö. Fa., D. R. P. 84774; *Frdl.* **4**, 279). Aus Purpurin-α-sulfonsäure (SO_3H in 5 oder 8) durch 3-stdg. Erhitzen mit 20 Tln. Schwefelsäure (63° Bé), $^1/_2$ Tl. Borsäure und $^1/_{20}$ Tl. HgO auf 190° (BAYER & Co., D. R. P. 160104; *Frdl.* **8**, 237; *C.* **1905** I, 1447). Aus Pseudopurpurin (Purpurin-carbonsäure, Syst. 1478) durch Erhitzen auf 180° (Ros., *C. r.* **84**, 561, 1092; LIEBERMANN, PLATH, *B.* **10**, 1619), durch kurzes Kochen mit Kalilauge (LIE., PL., *B.* **10**, 1619), auch schon durch mehrstündiges Kochen mit Wasser oder Alkohol (Ros., *C. r.* **79**, 681; vgl. SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **4**, 14).

Isolierung von Purpurin aus der Krappwurzel. Hierzu verwertet man den Umstand, daß das Purpuringlykosid viel unbeständiger ist als das Alizaringlykosid (Ruberythrinsäure, Syst. No. 4776); man extrahiert die zerkleinerte Wurzel mit verd. wäßr. schwefliger Säure und fällt das Purpurin aus dem Extrakt durch 20—30 Minuten langes Erwärmen nach Zusatz von 2—3 Vol.-% konz. Schwefelsäure oder, bei kalkreichem Krapp, von 3—5% konz. Salzsäure (E. KOPP, *J.* **1861**, 938); man kocht den Niederschlag noch kurze Zeit mit Kalilauge, wodurch das vorhandene Pseudopurpurin in Purpurin übergeht, fällt mit Säure und krystallisiert aus verd. Alkohol (LIE., PL. *B.* **10**, 1619).

Zur *Darst.* von Purpurin in größerem Maßstabe dient die Oxydation des Alizarins mit MnO_2 in konz. Schwefelsäure (s. S. 441). — Um Purpurin von beigemengtem Alizarin zu befreien, krystallisiert man es wiederholt aus heißer Alaunlösung, worin es viel leichter löslich ist als Alizarin und schließlich mehrere Male aus wäßr. Alkohol um (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 551). Nachweis von Alizarin in Purpurin s. S. 511.

Lange orangerote bis orangegelbe Nadeln mit 1 Mol. H_2O (aus wäßr. Alkohol), oder wasserfreie, tiefrote Nädelchen (aus starkem Alkohol); die wasserhaltigen Krystalle werden bei 100° tiefrot und wasserfrei (SCHUNCK, ROE., *B.* **10**, 551; vgl. DEBUS, *A.* **86**, 118). Beginnt bei 150° zu sublimieren, wobei ein Teil verkohlt (SCHUNCK, ROE., *B.* **10** 552). F: 253° (SCHUNCK, ROE., *B.* **10**, 552), 253—254° (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 568), 256° (DIEHL, *B.* **11**, 185), 255—257° (SCHULTZ, ERBER, *J. pr.* [2] **74**, 285). In siedendem Wasser leichter löslich als Alizarin (WOLFF, STRECKER, *A.* **75**, 21) mit etwas rotstichig tiefgelber Farbe (SCHUNCK, ROE., *B.* **10**, 552). Löslich in Äther mit tiefgelber Farbe (fluorescierend), in CS_2 mit gelber Farbe; leicht löslich in siedendem Eisessig, in siedendem Benzol mit dunkelgelber, in Alkohol mit gelber Farbe (SCHUNCK, ROE., *B.* **10**, 551); in Toluol viel leichter löslich als Alizarin (LIE., HO., *B.* **35**, 1781). Mit rosenroter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, mit hochroter in Kali- und Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung; fast unlöslich in alkoh. Natronlauge; ganz unlöslich in kochendem Baryt- und Kalkwasser, einen purpurroten Lack gebend (SCHUNCK, ROE., *B.* **10**, 552). Mit kochender Alaunlösung erhält man eine gelbrote, stark fluorescierende Lösung, aus der sich beim Erkalten ein Gemisch von freiem Purpurin mit einer Purpurin-Tonerde-Verbindung abscheidet; aus der sodaalkalischen Purpurinlösung fällt Alaun bei andauernder alkal. Reaktion der Flüssigkeit den rosenroten, in Wasser und Sodalösung unlöslichen, in überschüssiger kochender Alaunlösung löslichen Purpurin-Tonerde-Lack (SCHUNCK, ROE., *B.* **10**, 553). Absorptionsspektren in neutralen und alkal. Mitteln und in Salzlösungen: VOGEL, *B.* **9**, 1642; v. LEPEL, *B.* **9**, 1846; in konz. Schwefelsäure: KRÜSS, *Ph. Ch.* **2**, 325, 334. Das Absorptionsspektrum einer ganz schwach ammoniakalischen Purpurinlösung wird durch Zusatz von Aluminium- oder Magnesiumsalzlösungen charakteristisch verändert; Verwendung dieser Reaktion zum Nachweis von Aluminium und Magnesium: VOGEL, *B.* **9**, 1643; **10**, 157; v. LEPEL, *B.* **9**, 1845; **10**, 159. Absorption in Alkohol und in Amylalkohol und ihre Änderung bei Zusatz von HNO_3, NH_3 und alkoh. Kalilauge: FORMÁNEK, Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe [Berlin 1900], S. 166, Tafel 53. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1406,0 Calorien (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 568).

Bei 6—7-stdg. Erhitzen auf 300° im Druckrohr zersetzt sich Purpurin zum Teil unter Bildung von Chinizarin (SCHUNCK, ROE., *B.* **10**, 554). In alkal. Lösung wird es schon durch Luftsauerstoff oxydiert, besonders rasch im Licht (VOGEL, *B.* **10**, 159; SCHUNCK, ROE., *B.* **10**, 175, 553); dabei entsteht Phthalsäure (DRALLE, *B.* **17**, 376). Letztere wird auch gebildet, wenn man Purpurin in alkal. Lösung mit Kaliumferricyanid oxydiert (DR.). Ebenso erhält man beim Kochen mit Salpetersäure Phthalsäure (WOLFF, STRECKER, *A.* **75**, 25), während mit gekühlter rauchender Salpetersäure „Pseudonitropurpurin" (S. 512) entsteht (BRASCH, *B.* **24**, 1617). Beim Erhitzen von Purpurin mit konz. Schwefelsäure tritt anfangs geringe CO_2-Entwicklung, zum Schluß heftige SO_2-Entwicklung auf (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **137**, 263). Durch Erwärmen mit SO_3 wird Sulfurierung bewirkt (ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] **13**, 252). Mit rauchender Schwefelsäure (20% SO_3) erhält man Purpurin-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 89027; *Frdl.* **4**, 324; vgl. SCHULTZ, ERBER, *J. pr.* [2] **74**, 296). Längere Einw. von hochprozentiger rauchender Schwefelsäure unterhalb 60° führt zu einem Schwefelsäureester, aus dem man durch Spaltung mit heißen Säuren oder Alkalien Purpurinbordeaux (1.2.4.5- oder 1.2.4.8-Tetraoxy-anthrachinon, S. 549) erhält (BAYER & Co., D. R. P. 60855; *Frdl.* **3**, 199; GATTERMANN, *J. pr.* [2] **43**, 251). Mit Zinkstaub erhitzt, liefert Purpurin in geringer Ausbeute Anthracen

(GRAEBE, LIEBERMANN, *A. Spl.* **7**, 305). Beim Erhitzen mit PI_3 und Wasser auf 180° im geschlossenen Rohr entsteht Purpuroxanthin (S. 448) (SCHÜTZENBERGER, SCHIFFERT, *Bl.* [2] **4**, 14), ebenso beim Behandeln in alkal. Lösung mit Natriumamalgam (Ros., *B.* **10**, 2172), weißem Phosphor (Ros., *C. r.* **79**, 764; *A. ch.* [5] **18**, 226), Zinnsalz (SCHÜ., SCHI., *Bl.* [2] **4**, 14; LIE., *A.* **183**, 214) oder hydroschwefligsaurem Alkali $Me_2S_2O_4$ (Höchster Farbw., D. R. P. 212697; *C.* **1909** II, 768), ferner beim Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak auf dem Wasserbad (GRAEBE, BERNHARD, *A.* **349**, 229). Anders verläuft die Reduktion mit Zinkstaub in saurer, neutraler oder auch ganz schwach alkal. Lösung: reduziert man Purpurin, suspendiert in Eisessig, bei 70—80°, mit der halben Menge Zinkstaub, so erhält man eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_5$ (sog. „Leukochinizarin I") (s. u.), während man mit der gleichen Menge Zinkstaub bei längerer Einw. zum Leukochinizarin („Leukochinizarin II") $C_{14}H_{10}O_4$ (S. 431) gelangt (BAYER & Co., D. R. P. 89027; *Frdl.* **4**, 322). Beim Erhitzen von Purpurin mit Brom auf 150—200° (SCHUNCK, ROE., *B.* **10**, 554) oder durch Einw. von überschüssigem Brom auf die Lösung in Eisessig (PLATH, *B.* **10**, 615) entsteht 3-Brom-purpurin. Überführung von Purpurin in ein bromiertes Polyoxyanthrachinon durch Behandlung von Purpurin mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Brom und Kochen des entstandenen Schwefelsäureesters mit Natronlauge oder verd. Säuren: BAYER & Co., D. R. P. 99314; *Frdl.* **5**, 262. Beim Erhitzen von Purpurin mit wäßr. Ammoniak auf 150° im geschlossenen Rohr entsteht 1.3-Dioxy-4-amino-anthrachinon (Syst. No. 1879) (LIE., *A.* **183**, 211; vgl. STENHOUSE, *A.* **130**, 337). Durch ca. $1^1/_2$—2-stdg. Erhitzen von 10 Tln. Purpurin mit 50 Tln. Anilin und 50 Tln. salzsaurem Anilin auf 150° erhält man im wesentlichen 1.4-Dioxy-2-anilino-anthrachinon (Syst. No. 1879) (BAYER & Co., D. R. P. 86150; *Frdl.* **4**, 309), während hauptsächlich 1.3-Dioxy-4-anilino-anthrachinon (Syst. No. 1879) entsteht, wenn man zu einer siedenden Mischung von 300 Tln. Anilin und 2 Tln. Borsäure nach und nach 50 Tle. Purpurin gibt und erhitzt, bis die anfangs gelbrote Schmelze violett geworden ist (BAYER & Co., D. R. P. 145239; *Frdl.* **7**, 197; *C.* **1903** II, 1100). Erhitzt man 10 Tle. Purpurin mit 100 Tln. Anilin und 10 Tln. Borsäure auf 130°, bis sich die violettblaue Farbe der Schmelze nicht mehr ändert, so erhält man Oxy-dianilino-anthrachinon (Syst. No. 1878) (BAYER & Co., D. R. P. 86150; *Frdl.* **4**, 309). 1.2.4-Trianilino-anthrachinon wird erhalten, wenn man 10 Tle. Purpurin mit 200 Tln. Anilin und 2 Tln. Borsäure 2—3 Stdn. auf 140—150°, dann so lange auf 180—185° erhitzt, bis sich die blaugrün gewordene Farbe der Schmelze nicht mehr ändert (BAYER & Co., D. R. P. 151511; *C.* **1904** I, 1507). Beim Erhitzen mit Anilin, Borsäure und einem Oxydationsmittel (Quecksilberoxyd, Nitrobenzol) entsteht das Oxazinderivat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4300) (BAYER & Co., D. R. P. 153770; *C.* **1904** II, 752). Folgeweise Einw. verschiedener aromatischer Amine auf Purpurin: BAYER & Co., D. R. P. 86539; *Frdl.* **4**, 312. Purpurin liefert beim Erhitzen mit o-Amino-phenol, Borsäure und Alkohol unter Druck auf 140° das Oxazinderivat $C_{20}H_{11}O_4N$ (Höchster Farbw., D. R. P. 156477; *C.* **1905** I, 481). Beim Erhitzen von Purpurin mit sulfanilsaurem Natrium und Wasser auf 195—200° unter Druck entsteht ein wasserlöslicher Farbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148306; *C.* **1904** I, 489).

Physiologische Wirkung des Purpurins: VIETH, *Münch. med. Wochschr.* **48** [1901], 1382.

Purpurin färbt auf Tonerdebeize scharlachrot, auf Chrombeize rotbraun und findet Verwendung im Baumwolldruck (vgl. *Schultz, Tab.* No. 783). Auch die sulfurierten Kondensationsprodukte mit Arylaminen finden färberische Verwendung; vgl. *Schultz, Tab.* No. 862.

Purpurin läßt sich spektralanalytisch noch in sehr geringen Mengen nachweisen (SCHUNCK, ROE., *B.* **10**, 175; FORMÁNEK, Spektralanalytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe [Berlin 1900], S. 166, Tafel 53). — Um geringe Mengen Alizarin im Purpurin nachzuweisen, läßt man zur Zerstörung des letzteren die Lösung in Natronlauge an der Luft stehen, bis auf erneuten Zusatz von Natron die Absorptionsstreifen des Purpurins nicht mehr hervortreten. Man säuert nun die Lösung mit HCl an und schüttelt mit Äther aus; das in Lösung gegangene Alizarin kann dann leicht an seinem Spektrum erkannt werden (SCHUNCK, ROE., *B.* **10**, 176).

$NaC_{14}H_7O_5$. *B.* Aus Purpurin und Natriumacetat in siedendem Alkohol (PERKIN, *Soc.* **75**, 435). Gleicht dem Kaliumsalz. — $KC_{14}H_7O_5$. Rote Nadeln, löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe (PE.). — $PbC_{14}H_6O_5$. Violetter Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Essigsäure und Kali (DEBUS, *A.* **66**, 359).

Verbindung $C_{14}H_{10}O_5$ („Leukochinizarin I")[1]. *B.* Man trägt in eine Suspension von 50 Tln. Purpurin in ca. 250—400 Tln. Eisessig bei 70—80° ca. 25 Tle. Zinkstaub ein;

---

[1]) Der Verbindung wird von K. H. MEYER, SANDER (*A.* **420**, 118) nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] die Konstitution nach nebenstehender Formel zugeschrieben.

sobald das Purpurin in Lösung gegangen ist, filtriert man und versetzt mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 89027; *Frdl.* **4**, 322). — Goldgelbe Blättchen (aus Aceton). Leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe und bläulicher Fluorescenz. — Geht beim Erwärmen der Lösung in konz. Schwefelsäure rasch in Chinizarin über. Geht auch beim Stehen in ätzalkalischer Lösung an der Luft in Chinizarin über.

Verbindung $C_{14}H_7O_7N$, „Pseudonitropurpurin". *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf Alizarin (BRASCH, *B.* **24**, 1615; vgl. STRECKER, *Z.* **1868**, 264), 3-Nitro-alizarin oder Purpurin (BR.). — Hellgelb, krystallinisch; trocken ziemlich haltbar; die rötlichgelbe Lösung in Alkohol wird beim Verdünnen rein gelb (BR.). Löslich in warmem Wasser, nach kurzem Kochen trübt sich die Lösung unter Abscheidung von rotem 3-Nitro-purpurin (ST.). Grünlichgelb löslich in konz. Natronlauge, auf Zusatz von Wasser rot; bräunlichgelb löslich in kalter Sodalösung, beim Erwärmen unter Bildung von 3-Nitro-purpurin rot (BR.).

1.4-Dioxy-2-methoxy-anthrachinon, Purpurin-2-methyläther $C_{15}H_{10}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Monokaliumpurpurin (S. 511) und CH_3I in Benzol bei 230° (PERKIN, *Soc.* **75**, 447). Man dampft eine Lösung von Purpurin in 3 Mol.-Gew. Natron-lauge zur Trockne und erhitzt den Rückstand mit 3 Mol.-Gew. Dimethylsulfat 1 Stde. auf 150—160° (GRAEBE, BERNHARD, *A.* **349**, 228). — Orangerote Krystalle (aus Benzol). F: 240° (G., B.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol; mit bläulichroter Farbe löslich in Alkalilaugen, unlöslich in Alkalicarbonatlösungen (G., B.).

1.4(?)-Dioxy-2(?)-äthoxy-anthrachinon, Purpurin-2(?)-äthyläther $C_{16}H_{12}O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Man versetzt eine alkoh. Purpurinlösung mit alkoh. Kali- oder Natronlauge, dann mit Äther und erhitzt das in fast schwarzen Nädelchen abgeschiedene Alkalisalz mit C_2H_5I und Alkohol auf 150° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **4**, 15; *J.* **1864**, 543). — Rot, krystallinisch. In Alkohol wenig löslich.

1.2.4-Triacetoxy-anthrachinon, Purpurin-triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = C_6H_4(CO)_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Purpurin und Essigsäureanhydrid bei 170° (LIEBERMANN, GIESEL, *B.* **9**, 332) oder 180° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 553). — Hellgelbe Nadeln. Sintert bei 193°, schmilzt bei 198—200° (SCH., R.), 195—200° (DIEHL, *B.* **11**, 185).

3-Brom-1.2.4-trioxy-anthrachinon, 3-Brom-purpurin $C_{14}H_7O_5Br = C_6H_4(CO)_2C_6Br(OH)_3$. *B.* Aus Purpurin und Brom bei 150—200° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 554) oder aus Purpurin in Eisessig mit überschüssigem Brom (PLATH, *B.* **10**, 615). Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-purpuroxanthin (S. 449) mit konz. Schwefelsäure auf 200° (P., *B.* **10**, 615). Durch Einw. von Brom auf in siedendem Wasser suspendiertes Pseudopurpurin (Purpurin-carbon-säure) (Syst. No. 1478) (LIEBERMANN, P., *B.* **10**, 1619). — Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). F: 276° (SCH., R.). Fast unzersetzt sublimierbar (SCH., R.). In Eisessig und Alkohol schwerer löslich als Purpurin (SCH., R.). — Beim Erhitzen mit sulfanilsaurem Natrium und Wasser auf 200° unter Druck entsteht unter Austausch des Broms eine wasserlösliche Sulfoanilino-verbindung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 151018; *C.* **1904** I, 1382).

3-Nitro-1.2.4-trioxy-anthrachinon, 3-Nitro-purpurin $C_{14}H_7O_7N = C_6H_4(CO)_2C_6(NO_2)(OH)_3$. *B.* Aus „Pseudonitropurpurin" (s. o.) durch Kochen mit Wasser (STRECKER, *Z.* **1868**, 264; vgl. BRASCH, *B.* **24**, 1617), durch Lösen in verd. Natronlauge oder durch Erwärmen mit Sodalösung (B.). — Rote Krystalle (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in heißem Äther (ST.). Rot löslich in Kalilauge, hellrot in siedender Alaunlösung (ST.). — Liefert mit $KMnO_4$ in salzsaurer Lösung Phthalsäure (B.). — Physiologische Wirkung: VIETH, *Münch. med. Wochschr.* **48** [1901], 1382. — $K_2C_{14}H_5O_7N$. *B.* Aus 3-Nitro-purpurin in Alkohol mit alkoh. Kalilauge (ST.). Dunkelbraunrote Flocken.

3. ***1.2.5-Trioxy-anthrachinon, Oxyanthrarufin*** $C_{14}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Beim Schmelzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) mit Kali (LIEBERMANN, DEHNST, *B.* **12**, 1289). Entsteht neben anderen Produkten, wenn man Alizarin mit hoch-prozentiger rauchender Schwefelsäure behandelt und das Reaktionsprodukt noch mit ganz konz. Schwefelsäure erhitzt (GRAEBE, *A.* **349**, 205; vgl. GR., *B.* **23**, 3739). Entsteht als Hauptprodukt in Form eines Schwefelsäureesters durch Einw. von hochprozentiger rauchender Schwefelsäure auf Alizarin in Gegenwart von Borsäure; man löst das Reaktionsprodukt in heißer verd. Natronlauge und zersetzt kochend mit verd. Säure (BAYER & Co., D. R. P. 156960; *C.* **1905** I, 482; *Frdl.* **8**, 254). Aus Anthrarufin durch Kalischmelze (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **11**, 1179). Durch 24-stdg. Erhitzen von 2 kg Anthrarufin mit 15 Liter Natron-lauge (45° Bé) und 800 g $NaNO_3$ auf 180—185° unter Druck (GR., THODE, HEPP, *A.* **349**, 215; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 195028; *C.* **1908** I, 1223; *Frdl.* **8**, 1361). Bei dieser Reaktion wird die Ausbeute höher, wenn man an Stelle des Natriumhydroxyds Kalium-hydroxyd oder ein Gemisch der beiden anwendet (H. F., D. R. P. 196980; *C.* **1908** I, 1505).

Aus Alizarin-sulfonsäure-(5) durch Alkalischmelze (BA. & Co., D. R. P. 178631; *C.* **1907** I, 775; *Frdl.* **8**, 255). Aus 1.2.5-Trioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) durch Abspaltung der Sulfogruppe (BA. & Co., D. R. P. 178631). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 273—274° (BA. & Co., D. R. P. 156960; GR., TH., *A.* **349**, 216), 278° (WEDEKIND & Co., D. R. P. 210863; *C.* **1909** II, 243). Sublimiert in roten Nädelchen (SCH., R.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird auf Zusatz von Borsäure blau; rotviolett löslich in wäßr. Alkali, violettblau in alkoh. Alkali; die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt 3 verwaschene Streifen im Rot, Gelb und Blaugrün, die in alkoh. Alkali 3 Bänder im Orange, Gelb und Grün (BA. & Co., D. R. P. 156960). — Oxydation des Oxyanthrarufins mit rauchender Schwefelsäure: BA. & Co., D R. P. 67063; *Frdl.* **3**, 203. Durch Oxydation von Oxyanthrarufin mit Braunstein (auf 10 kg Substanz, 12 kg 90%iger Braunstein) in konz. Schwefelsäure, Eingießen in Wasser und Reduktion des entstandenen Zwischenproduktes mit SO_2 erhält man 1.2.4.5.8-Pentaoxy-anthrachinon (S. **563**); bei Erhöhung der Braunsteinmenge (auf 10 kg Substanz 16 kg 90%iger Braunstein) gewinnt man nach demselben Verfahren ein Gemisch von 1.2.4.5.6.8- und 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon: BA. & Co., D. R. P. 68114; *Frdl.* **3**, 220. Mit Dimethylsulfat und Natronlauge entsteht der 2-Methyläther (GR., TH., *A.* **349**, 217).

Oxyanthrarufin färbt tonerdegebeizte Baumwolle blaurot, chromierte Baumwolle blauviolett (BAYER & Co., D. R. P. 156960; vgl. LIEBERMANN, BÖCK, *B.* **11**, 1617; GR., TH., *A.* **349**, 216). Über das Beizfärbevermögen vgl. auch v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515.

1.5-Dioxy-2-methoxy-anthrachinon, Oxyanthrarufin-2-methyläther $C_{15}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxyanthrarufin mit überschüssigem Dimethylsulfat und NaOH (GRAEBE, THODE, *A.* **349**, 217). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 202°.

1.2.5-Triacetoxy-anthrachinon, Oxyanthrarufin-triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von Oxyanthrarufin mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 (G., TH., *A.* **349**, 216). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 229° (G., TH.), 228° (Höchster Farbw., D. R. P. 195028; *C.* **1908** I, 1223), 227—228° (BAYER & Co., D. R. P. 156960; *C.* **1905** I, 482).

4. ***1.2.6-Trioxy-anthrachinon, Flavopurpurin*** $C_{14}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 8 g 1.6-Dioxy-anthrachinon mit 8 g Kalisalpeter und 1 Liter Natronlauge (45° Bé) auf 175° unter Druck (FROBENIUS, HEPP, *B.* **40**, 1049). Aus 2.6-Dioxy-anthrachinon (Anthraflavinsäure) durch Erhitzen mit konz. Kalilauge unter Druck (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **9**, 679; vgl. v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 171). Durch längeres Erhitzen von 100 Tln. Anthraflavinsäure mit 50 Tln. Salpeter und überschüssiger 75—90%iger Natronlauge auf 215—225° unter Druck (WEDEKIND & Co., D. R. P. 194955; *Frdl.* **9**, 692; *C.* **1908** I, 1229). Durch ca. 4-tägiges Erhitzen von 21 Tln. Anthraflavinsäure mit 10 Tln. $NaNO_3$ und 1800 Tln. 30%iger Natronlauge auf ca. 195—200° unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 205097; *Frdl.* **9**, 693; *C.* **1909** I, 483). Aus Anthrachinon-disulfonsäure-(1.6) durch Verschmelzen mit Natron (BAYER & Co., D. R. P. 167169; *C.* **1906** I, 880). Aus Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), indem man das Natriumsalz mit 45 Tln. 30%iger Natronlauge und 0,25 Tln. $KClO_3$ unter Druck ca. 80 Stdn. auf 195—200° erhitzt (BAYER & Co., D. R. P. 205097; vgl. CARO, *B.* **9**, 682; PERKIN, *Moniteur scient.* [3] **9**, 999; v. PERGER, *J. pr.* [2] **18**, 166). Aus 2-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) beim Verschmelzen mit NaOH und $KClO_3$ (Höchster Farbw., D. R. P. 106505; *Frdl.* **5**, 276). Flavopurpurin-trimethyläther entsteht aus dem Trimethyläther des 2.5.6-Trioxy-anthrons-(9) (S. **430**) durch CrO_3 (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2799) oder $Na_2Cr_2O_7$ (GRAEBE, THODE, *A.* **349**, 214) in Eisessig; man verseift ihn durch 20 Minuten langes Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 210° (BI., Y. DE SCH.).

Darst. Die Mutterlauge des durch Sulfurierung von Anthrachinon erhaltenen anthrachinon-β-sulfonsauren Natriums („Silbersalz"; s. bei Alizarin S. 440) enthält Anthrachinon-disulfonsäure (2.6) und Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7). Man führt die Säuren durch sukzessive Behandlung mit Kalk und mit Soda in die Natriumsalze über und verdampft die Lösung derselben im Vakuum. Es scheidet sich zunächst das Salz der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) ab. Man isoliert es und verschmilzt es bei 200—225° mit NaOH und KNO_3. Das erhaltene Flavopurpurin enthält als Beimengungen Anthraflavinsäure, aus der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) durch Austausch der Sulfogruppen gegen Hydroxyle entstanden, und Isoanthraflavinsäure, welche sich analog aus anwesender Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) gebildet hat (POHL in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin u. Wien 1914], S. 200, 202). Zur Reinigung von beigemengter Anthraflavinsäure oder Isoanthraflavinsäure bindet man das Flavopurpurin an Baryt und kocht die Barytsalze mit Wasser aus oder man fällt die alkoh. Lösung mit Bleiacetat, wodurch nur Flavopurpurinblei ausfällt (LIEBERMANN, *B.* **21**, 441 Anm.). Man suspendiert 500 g käufliches Flavopurpurin in ca. 3 Liter heißem Wasser, gibt Kalilauge bis zur eben alkal. Reaktion hinzu, filtriert, verdünnt das Filtrat auf ca. 15 Liter mit Wasser und fällt die siedende Lösung mit Bleiacetat, bis eine Probe des Filtrats mit Bleiacetat einen Niederschlag gibt, der nach dem Einleiten von CO_2 nur noch ganz helledergelb gefärbt ist; der Niederschlag wird

abfiltriert, mit Wasser wiederholt ausgekocht, bis das Waschwasser nur mehr hellrosa gefärbt ist. dann abgepreßt und mit Alkohol und H_2SO_4 zerlegt; man verdunstet die alkoh. Lösung, entfernt die erste Krystallisation und krystallisiert die folgenden aus Wasser um (JELLINEK, *B.* **21**, 2524). Bei der Reinigung kleinerer Mengen kann man statt der wäßr.-alkal. eine alkoh.-alkal. Lösung zur Bleifällung anwenden (J.). Trennung des Flavopurpurins von Anthraflavinsäure durch Behandeln der Calciumsalze (Bariumsalze usw.) mit überschüssigem Alkali und Auswaschen, wobei Flavopurpurin-calcium ungelöst zurückbleibt: WEDEKIND & Co., D.R.P. 137948, 140127, 140129; *C.* **1903** I, 267, 903, 904.

Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 330° (SCHUNCK, ROEMER *B.* **9**, 681). Siedet bei 459° (korr.) unter teilweiser Zersetzung (v. RECKLINGHAUSEN, *B.* **26**, 1515). Sublimiert von 160° ab in rotgelben Nädelchen (SCH., ROE., *B.* **13**, 42). Frisch gefällt ziemlich löslich in siedendem Wasser (JELLINEK, *B.* **21**, 2525), sonst wenig löslich in siedendem Wasser, schwer in Äther, leicht in kaltem Alkohol (SCH., ROE., *B.* **9**, 680), leicht in Benzol (SCH., ROE., *B.* **13**, 42). Mit Purpurfarbe löslich in Kalilauge, mit gelbroter in Ammoniak und Sodalösung; schwer löslich in heißem Barytwasser mit rotvioletter Farbe (SCH., ROE., *B.* **9**, 680). Löst sich in reiner Schwefelsäure mit rotvioletter, in salpetersäurehaltiger Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (SCH., ROE., *B.* **10**, 1823). Absorptionsspektrum in Natronlauge: KRÜSS, *Ph. Ch.* **18**, 559, in konz. Schwefelsäure: KR., *Ph. Ch.* **2**, 326; **18**, 559; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2331; LIE., *B.* **21**, 2527. — Durch Behandeln von Flavopurpurin in konz. Schwefelsäure mit Arsensäure bei 150—160° oder mit Braunstein bei 40—50°, Verdünnen mit Wasser und Aufkochen erhält man Oxyflavopurpurin (1.2.4.6-Tetraoxy-anthrachinon, S. 548) (BAYER & Co., D. R. P. 67061; *Frdl.* **3**, 202); stärkere Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure und nachfolgende Reduktion des entstandenen Tetraoxy-anthradichinons führt zu 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 69842; *Frdl.* **3**, 223). Oxydation von Flavopurpurin durch hochprozentige rauchende Schwefelsäure bei 35—40° und Verseifung des entstandenen Schwefelsäureesters ergibt „Flavopurpurin-bordeaux" (B. & Co., D. R. P. 60855; *Frdl.* **3**, 198), das bei weiterer Oxydation durch Braunstein oder Arsensäure in schwefelsaurer Lösung in einen Farbstoff der Cyaninreihe übergeht (B. & Co., D. R. P. 62504; *Frdl.* **3**, 213). Mit rauchender Schwefelsäure von 10—20% Anhydridgehalt liefert Flavopurpurin bei 120—150° eine in Wasser mit gelber Farbe lösliche Flavopurpurinsulfonsäure (vgl. *Schultz, Tab.* No. 786), aus der durch Zusatz von HNO_3 zum Sulfurierungsgemisch eine in Wasser mit roter Farbe lösliche Sulfonsäure erhalten wird (Höchster Farbw., D. R. P. 86151; *Frdl.* **4**, 280). Flavopurpurin liefert beim Kochen mit Natriumacetat, Zinkstaub und Essigsäureanhydrid das Pentaacetat des 1.2.6.9.10-Pentaoxy-anthracens (Bd. VI, S. 1191) und das Tetraacetat des 1.2.6.10-Tetraoxy-anthracens (Bd. VI, S. 1176) (LIE., *B.* **21**, 442, 1174). Durch Erwärmen mit Zinkstaub und wäßr. Ammoniak erhält man Desoxyflavopurpurin (S. 430) (B. & Co., D. R. P. 117923; *C.* **1901** I, 600; GRAEBE, THODE, *A.* **349**, 214). Durch Behandlung von Flavopurpurin mit $KClO_3$ in heißer wäßr. Salzsäure erhält man x-Chlor-flavopurpurin (WEDEKIND & Co., D. R. P. 189937; *C.* **1907** II, 2009). Mit Brom in siedendem Eisessig entsteht x.x.x-Tribrom-flavopurpurin (SCH., ROE., *B.* **10**, 1823). Zur Überführung des Flavopurpurins in Bromderivate vgl. auch WE. & Co., D. R. P. 175663; *C.* **1906** II, 1699. Durch Einw. von HNO_3 auf Flavopurpurin in konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure entsteht ein Borsäureester, der bei der Verseifung 3-Nitro-flavopurpurin liefert (B. & Co., D. R. P. 74562; *Frdl.* **3**, 266). Dagegen erhält man 4-Nitro-flavopurpurin, wenn man Flavopurpurin in konz. Schwefelsäure durch Verrühren mit Arsensäure in einen Arsensäureester überführt, diesen unter Kühlung durch Zusatz von HNO_3 nitriert und das mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt durch Lösen in Natronlauge und Fällen in der Hitze mit H_2SO_4 verseift (B. & Co., D. R. P. 74598; *Frdl.* **3**, 265). Überführung von Flavopurpurin in einen schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Farbstoff durch Erhitzen mit Alkalisulfiden oder Polysulfiden: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 95484; *C.* **1898** I, 815.

Physiologische Wirkung: VIETH, *Münch. med. Wochschr.* **48** [1901], 1382.

Beizfärbevermögen: v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515. Flavopurpurin ist der Hauptbestandteil der gelbstichigsten Alizarinmarken des Handels; die Verwendung ist die gleiche wie bei Alizarin, S. **443**, angegeben (POHL in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin u. Wien 1914], S. 194; vgl. *Schultz, Tab.* No. 785).

1-Oxy-2.6-dimethoxy-anthrachinon, Flavopurpurin-2.6-dimethyläther $C_{16}H_{12}O_5$ $= CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von trocknem Flavopurpurinnatrium (aus Flavopurpurin in Alkohol und Natriumäthylat) mit überschüssigem Dimethylsulfat auf 160° (GRAEBE, THODE, *A.* **349**, 213). Aus Flavopurpurintrimethyläther mit Schwefelsäure (60° Bé) bei 100° (G., TH.). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + CS_2). F: 239°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform mit gelber Farbe. — Bildet mit NaOH einen roten Niederschlag des Natriumsalzes, das mit Wasser dissoziiert.

1.2.6-Trimethoxy-anthrachinon, Flavopurpurin-trimethyläther $C_{17}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus dem Trimethyläther des 2.5.6-Trioxy-anthrons-(9)

(S. 430) durch Oxydation mit CrO_3 (BISTRZYCKI, YSSEL DE SCHEPPER, *B.* **31**, 2799) oder mit $Na_2Cr_2O_7$ (GRAEBE, THODE, *A.* **349**, 214) in Eisessig. — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 225—226° (G., TH.), 225° (B., Y. DE SCH.). Schwer löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Benzol (B., Y. DE SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit H_2SO_4 (60° Bé) auf 100° Flavopurpurin-2.6-dimethyläther (G., T.), bei allmählichem Erhitzen mit $AlCl_3$ auf 210° Flavopurpurin (B., Y. DE SCH.).

1.6-Dioxy-2-äthoxy-anthrachinon (?), Flavopurpurin-2(?)-äthyläther $C_{16}H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben dem Diäthyläther (s. u.) durch mehrtägiges Erwärmen von Flavopurpurin in überschüssiger verd. Kalilauge mit überschüssigem C_2H_5I auf ca. 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* **21**, 1170). — Leicht löslich in Alkohol und Äther. Färbt Beizen nicht an.

1-Oxy-2.6-diäthoxy-anthrachinon (?), Flavopurpurin-2.6(?)-diäthyläther $C_{18}H_{16}O_5 = (O:)_2C_{14}H_5(OH)(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Neben geringen Mengen des Monoäthyläthers (s. o.) durch mehrtägiges Erwärmen von Flavopurpurin in überschüssiger verd. Kalilauge mit überschüssigem C_2H_5I auf ca. 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* **21**, 1171). Entsteht frei von anderen Flavopurpurinäthern, wenn man Flavopurpurinblei, dargestellt durch Fällen einer alkoh. Flavopurpurinlösung mit Bleiacetat und Trocknen des Niederschlages bei 120°, mit einer trockenen Mischung von C_2H_5I und Benzol im geschlossenen Rohr ca. 16 Stdn. auf 220° erhitzt (L., J.). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209°; schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in siedendem Eisessig (L., J.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot (L., J.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: L., *B.* **21**, 2527; KRÜSS, *Ph. Ch.* **18**, 562.

2.6-Dimethoxy-1-acetoxy-anthrachinon, Flavopurpurin-2.6-dimethyläther-1-acetat $C_{18}H_{14}O_6 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen des Flavopurpurin-2.6-dimethyläthers mit Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 (GRAEBE, THODE, *A.* **349**, 214). — Krystalle (aus Eisessig). F: 210°.

x-Oxy-x.x-diacetoxy-anthrachinon (x, x, x = 1, 2 und 6), Flavopurpurin-diacetat $C_{18}H_{12}O_7 = (O:)_2C_{14}H_5(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch kurzes Kochen von Flavopurpurin mit Essigsäureanhydrid (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 1822). — Goldgelbe Blättchen. F: 238°; beginnt bei 125° zu sublimieren (SCH., R.). Schwer löslich in Eisessig, noch schwerer in Alkohol (SCH., R.). — Wird von ätzenden und kohlensauren Alkalien leicht zersetzt (SCH., R.). — Physiologische Wirkung: VIETH, *Münch. med. Wochschr.* **48** [1901], 1383.

1.2.6-Triacetoxy-anthrachinon, Flavopurpurin-triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Flavopurpurin oder Flavopurpurindiacetat (s. o.) mit Essigsäureanhydrid auf 180—200° (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 1822). — Gelbe Nadeln. F: 202—203° (FROBENIUS, HEPP, *B.* **40**, 1049). In Eisessig löslicher als das Diacetat (SCH., R.). — Wird von Alkalien erst beim Kochen verseift (SCH., R.). — Physiologische Wirkung: VIETH, *Münch. med. Wochschr.* **48** [1901], 1383.

x-Chlor-1.2.6-trioxy-anthrachinon, x-Chlor-flavopurpurin $C_{14}H_7O_5Cl = (O:)_2 C_{14}H_4Cl(OH)_3$. *B.* Aus Flavopurpurin durch Einw. von Kaliumchlorat auf die heiße Suspension in wäßr. Salzsäure (WEDEKIND & Co., D. R. P. 189937; *C.* **1907** II, 2009). — Orangefarbene Prismen (aus Eisessig) oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 305°. Leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig und in heißer verd. Essigsäure, unlöslich in Benzol. Die Lösung in verd. Alkali ist etwas gelber, in überschüssigem Alkali etwas röter als die des Flavopurpurins.

x.x.x-Tribrom-1.2.6-trioxy-anthrachinon, x.x.x-Tribrom-flavopurpurin $C_{14}H_5O_5Br_3 = (O:)_2C_{14}H_2Br_3(OH)_3$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Flavopurpurin in siedendem Eisessig (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **10**, 1823; vgl. auch WEDEKIND & Co., D. R. P. 175663; *C.* **1906** II, 1699). — Orangegelbe Nadeln. F: 284° (Zers.) (SCH., R.). Schwer löslich in Eisessig (SCH., R.). Die Lösung in Natronlauge hat ähnliche Farbe und zeigt dieselben Absorptionsstreifen wie eine alkal. Alizarinlösung, aber schwächer (SCH., R.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: KRÜSS, *Ph. Ch.* **2**, 326.

3-Nitro-1.2.6-trioxy-anthrachinon, 3-Nitro-flavopurpurin $C_{14}H_7O_7N = HO \cdot C_6H_3 (CO)_2C_6H(NO_2)(OH)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Flavopurpurin in konz. Schwefelsäure mit Borsäure, dann unter Kühlung mit konz. Salpetersäure, gießt nach mehrstündigem Stehen in Wasser, löst den abfiltrierten Niederschlag in Natronlauge und fällt kochend mit HCl oder H_2SO_4 (BAYER & Co., D. R. P. 74562; *Frdl.* **3**, 266). — Durch Oxydation mit MnO_2 in konz. Schwefelsäure entsteht ein hydroxyliertes Nitroanthradichinon, das beim Kochen des mit Wasser verd. Reaktionsgemisches mit Natriumdisulfitlösung in einen Farbstoff der Alizarincyanin-Reihe übergeht (B. & Co., D. R. P. 69933; *Frdl.* **3**, 225). Aus dem Calcium-

oder Bariumsalz erhält man durch Erwärmen mit alkal. Reduktionsmitteln (Na_2S usw.) 3-Amino-flavopurpurin (Syst. No. 1880) (Höchster Farbw., D. R. P. 54624; *Frdl.* **3**, 122).

4-Nitro-1.2.6-trioxy-anthrachinon, 4-Nitro-flavopurpurin $C_{14}H_7O_7N = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)_2$. *B.* Man führt Flavopurpurin in konz. Schwefelsäure durch Verrühren mit Arsensäure in einen Arsensäureester über, nitriert diesen durch Zusatz von Salpetersäure unter Kühlung, gießt nach mehrstündigem Stehen in Wasser, löst den abfiltrierten Niederschlag in Natronlauge und fällt kochend mit überschüssiger Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 74598; *Frdl.* **3**, 265). Man trägt das durch Erhitzen gleicher Teile Flavopurpurin und Benzoylchlorid erhaltene Gemisch von Benzoylverbindungen in Salpeterschwefelsäure ein, erwärmt das Nitriergemisch schließlich auf 50—55°, gießt in Wasser und verseift das Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 70515; *Frdl.* **3**, 262). — Rötlichgelbe Kryställchen (aus Eisessig oder Alkohol). Erweicht über 200° allmählich unter Dunkelfärbung; ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol; gelblichrot löslich in konz. Schwefelsäure, rotorange in überschüssigem Ammoniak, carminrot in überschüssiger Natronlauge (H. F., D. R. P. 70515). — Durch Reduktion, z. B. mit alkal. Zinnchlorürlösung, entsteht 4-Amino-flavopurpurin (Syst. No. 1880); beim Erhitzen mit Glycerin und konz. Schwefelsäure wird das Flavopurpurinchinolin nebenstehender Formel (Syst. No. 3241) gebildet (H. F., D. R. P. 70665; *Frdl.* **3**, 253).

5. ***1.2.7-Trioxy-anthrachinon, Anthrapurpurin, Isopurpurin, Oxyisoanthraflavinsäure*** $C_{14}H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Entsteht neben Alizarin und anscheinend etwas Flavopurpurin durch Schmelzen von α-Dibromanthrachinon (Bd. VII, S. 790) mit Kali bei ca. 250° (PERKIN, *Soc.* **37**, 557). Aus 1.7-Dioxy-anthrachinon durch Eindampfen mit wäßr. Alkalilauge auf dem Sandbad (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **11**, 972) oder durch Erhitzen mit Natronkali auf 190° (OFFERMANN, *A.* **280**, 14). Aus 2.7-Dioxy-anthrachinon durch Erhitzen mit hochkonzentrierter Kalilauge (SCH., ROE., *B.* **9**, 679; ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] **15**, 252; *Bl.* [2] **29**, 405; NOELTING, WORTMANN, *B.* **39**, 642). Aus Anthrachinondisulfonsäure-(2.7) durch Alkalischmelze (CARO, *B.* **9**, 681). Durch mehrtägiges Erhitzen von 1 Tl. Natriumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.7) mit 4 Tln. Natriumhydroxyd, gelöst in möglichst wenig Wasser und 0,15 Tln. $KClO_3$ im geschlossenen Gefäß auf 170—180° (PERKIN, *Moniteur scient.* [3] **9**, 999). — *Darst.* Man verschmilzt das Natriumsalz der Anthrachinondisulfonsäure-(2.7), erhalten aus der Mutterlauge des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (s. bei Flavopurpurin, S. 513), mit NaOH und KNO_3 bei 200—225° (POHL in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin u. Wien 1914], S. 200, 202). — Trennung des Anthrapurpurins von Isoanthraflavinsäure und von Anthraflavinsäure durch Behandeln der Calciumsalze mit Alkali und Auswaschen des unlöslichen Anthrapurpurin-calciums: WEDEKIND & Co., D. R. P. 137948; *C.* **1903** I, 267.

Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 369° (GRAEBE, BERNHARD, *A.* **349**, 226). Siedet bei 462° (korr.) unter teilweiser Zersetzung (v. RECKLINGHAUSEN, *B.* **26**, 1515). Sublimiert von 170° ab in derben Krystallen (SCHUNCK, ROEMER, *B.* **13**, 42). Fast unlöslich in Benzol (SCH., ROE., *B.* **13**, 42), schwer löslich in Äther und in siedendem Wasser, löslich in siedendem Eisessig und $CHCl_3$, leicht löslich in siedendem Alkohol (SCH., ROE., *B.* **9**, 680). Violett löslich in Kalilauge, Ammoniak oder Sodalösung; schwer löslich in heißem Barytwasser mit violetter Farbe (SCH., ROE., *B.* **9**, 680). Löst sich in reiner konz. Schwefelsäure mit rotbrauner, in salpetersäurehaltiger mit rotvioletter Farbe (SCH., ROE., *B.* **10**, 1823). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2331; KRÜSS, *Ph. Ch.* **2**, 327. — Anthrapurpurin liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Phthalsäure (PERKIN, *Soc.* **26**, 433; *J.* **1873**, 453). Durch Behandeln von Anthrapurpurin in konz. Schwefelsäure mit Arsensäure bei 150—160° oder mit Braunstein bei 40—50°, Verdünnen mit Wasser und Aufkochen erhält man Oxyanthrapurpurin (1.2.4.7-Tetraoxy-anthrachinon, S. 549) (BAYER & Co., D. R. P. 67061; *Frdl.* **3**, 202); stärkere Oxydation mit MnO_2 und H_2SO_4 und nachfolgende Reduktion des entstandenen hydroxylierten Anthradichinons führt zu 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 69842; *Frdl.* **3**, 223). Oxydation von Anthrapurpurin durch hochprozentige rauchende Schwefelsäure bei 35—40° und Verseifung des entstandenen Schwefelsäureesters ergibt „Anthrapurpurinbordeaux" (BAYER & Co., D. R. P. 60855; *Frdl.* **3**, 198), das bei weiterer Oxydation durch Braunstein oder Arsensäure in schwefelsaurer Lösung einen Farbstoff der Alizarincyanin-Reihe liefert (BAYER & Co., D. R. P. 62504; *Frdl.* **3**, 213). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 10—20% Anhydridgehalt auf 120—150° liefert Anthrapurpurin eine wasserlösliche Sulfonsäure, aus der durch Zusatz von HNO_3 zum Sulfurierungsgemisch eine in Wasser mit roter Farbe lösliche Sulfonsäure erhalten wird (Höchster Farbw., D. R. P. 86151; *Frdl.* **4**, 280). Anthrapurpurin liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak Desoxyanthrapurpurin (S. 430); beim Kochen mit Essigsäureanhydrid,

Natriumacetat und Zinkstaub entsteht das Tetraacetat des 3.4.6-Trioxy-anthranols-(9) (Bd. VI, S. 1176) (LIEBERMANN, *B.* **21**, 443). Zum Verhalten gegen andere Reduktionsmittel vgl. ROSENSTIEHL, *A. ch.* [5] **15**, 258; *Bl.* [2] **29**, 410. Durch Einw. von Salpetersäure auf Anthrapurpurin in konz. Schwefelsäure bei Gegenwart von Borsäure entsteht ein Borsäureester, der bei der Verseifung 3-Nitro-anthrapurpurin liefert (BAYER & Co., D. R. P. 74562; *Frdl.* **3**, 266); dagegen erhält man 4-Nitro-anthrapurpurin, wenn man Anthrapurpurin in konz. Schwefelsäure durch Verrühren mit Arsensäure in einen Arsensäureester überführt, diesen unter Kühlung durch Zusatz von Salpetersäure nitriert und das mit Wasser ausgefällte Reaktionsprodukt durch Lösen in Natronlauge und Fällen in der Hitze mit Schwefelsäure verseift (BAYER & Co., D. R. P. 74598; *Frdl.* **3**, 265). Überführung von Anthrapurpurin in einen schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Farbstoff durch Erhitzen mit Alkalisulfiden oder Polysulfiden: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 95484; *C.* **1898** I, 815.

Physiologische Wirkung: VIETH, *Münch. med. Wochschr.* **48** [1901], 1382.

Anthrapurpurin färbt auf Tonerdebeize rot, reiner und weniger bläulich als Alizarin, auf Eisenbeize purpur und schwarz (PERKIN, *Soc.* **26**, 433; *J.* **1873**, 451). — Über das Beizfärbevermögen vgl. auch v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515. — Anthrapurpurin ist ein wesentlicher Bestandteil der Tonerdebeize hochrot färbenden Alizarinmarken des Handels (vgl.: POHL in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. I [Berlin u. Wien 1914], S. 194; *Schultz, Tab.* No. 784; PERKIN, *Soc.* **26**, 425; *J.* **1873**, 450; AUERBACH, *Moniteur scient.* [3] **2**, 686.

1-Oxy-2.7-dimethoxy-anthrachinon, Anthrapurpurin-2.7-dimethyläther $C_{16}H_{12}O_5$ $= CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Anthrapurpurin mit je 4 Mol.-Gewichten Dimethylsulfat und NaOH (GRAEBE, BERNHARD, *A.* **349**, 226). Aus dem Anthrapurpurintrimethyläther beim Erwärmen mit H_2SO_4 (60° Bé) auf dem Wasserbad (G., B.). — Krystalle (aus Benzol). F: 241°. Schwer löslich in Alkali. — Die Alkalisalze sind rot und werden durch Wasser zersetzt.

1.2.7-Trimethoxy-anthrachinon, Anthrapurpurin-trimethyläther $C_{17}H_{14}O_5$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Desoxyanthrapurpurin (S. 430) durch Methylierung mit je 5 Mol.-Gew. Dimethylsulfat und NaOH und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Natriumdichromat + Eisessig (G., B., *A.* **349**, 227). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit H_2SO_4 (60° Bé) den Anthrapurpurin-2.7-dimethyläther.

1.7-Dioxy-2-äthoxy-anthrachinon (?), Anthrapurpurin-(2)?-äthyläther $C_{16}H_{12}O_5$ = $HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O\cdot C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Neben dem Diäthyläther vom Schmelzpunkt 162° (s. u.) durch mehrtägiges Erwärmen von Anthrapurpurin in überschüssiger verd. Kalilauge mit überschüssigem C_2H_5I auf ca. 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* **21**, 1170). — Orangerote Nädelchen (aus Alkohol). F: 265°. Leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. Färbt Beizen nicht.

x-Oxy-x.x-diäthoxy-anthrachinon (x, x, x = 1, 2 und 7), Anthrapurpurin-diäthyläther vom Schmelzpunkt 162° $C_{18}H_{16}O_5 = (O:)_2C_{14}H_5(OH)(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* s. o. beim Monoäthyläther. — Gelbe verfilzte Nadeln. F: 162°; leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (L., J., *B.* **21**, 1170).

x-Oxy-x.x-diäthoxy-anthrachinon (x, x, x = 1, 2 und 7), Anthrapurpurin-diäthyläther vom Schmelzpunkt 170° $C_{18}H_{16}O_5 = (O:)_2C_{14}H_5(OH)(O\cdot C_2H_5)_2$. Vielleicht identisch mit dem vorigen (L., J., *B.* **21**, 1170). — *B.* Durch ca. 16-stdg. Erhitzen von Anthrapurpurinblei (aus Anthrapurpurin und Bleiacetat in Alkohol; bei 120° getrocknet) mit einer trocknen Mischung von C_2H_5I und Benzol auf 220° im geschlossenen Rohr (L., J.). — Gelbe mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 170° (L., J.). Rötlichviolett löslich in konz. Schwefelsäure (L., J.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: KRÜSS, *Ph. Ch.* **18**, 560.

x-Oxy-x.x-diacetoxy-anthrachinon (x, x, x = 1, 2 und 7), Anthrapurpurin-diacetat $C_{18}H_{12}O_7 = (O:)_2C_{14}H_5(OH)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Anthrapurpurin mit Essigsäureanhydrid, mit Eisessig + Acetylchlorid oder mit Eisessig + Phosphoroxychlorid (KNOLL & Co., D. R. P. 117730; *C.* **1901** I, 548). Aus Anthrapurpurintriacetat (s. u.) und Anthrapurpurin bei 200° (KN. & Co., D. R. P. 122145; *C.* **1901** II, 250). — Grünlichgelbe Schüppchen. F: 175—178°; leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol; Alkalien scheiden Anthrapurpurin ab (KN. & Co., D. R. P. 117730). — Ist zur Verwendung als Abführmittel unter dem Namen „Purgatin" vorgeschlagen (GOTTLIEB, VIETH; vgl. EWALD, *P. C. H.* **42**, 423; *C.* **1901** II, 54; EBSTEIN, *Die Therapie d. Gegenwart* [N. F.] **4** [1902], 4).

1.2.7-Triacetoxy-anthrachinon, Anthrapurpurin-triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Anthrapurpurin durch 4—5-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° im geschlossenen Rohr (PERKIN, *Soc.* **26**, 428; *J.* **1873**, 452) oder durch halbstündiges Kochen mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 (GRAEBE, BERNHARD, *A.* **349**, 226). — Hellgelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 220—222° (P.), 223°

bis 224° (G., B.). Wenig löslich in Alkohol, mäßig in Eisessig (P.). — Gibt mit Anthrapurpurin bei 200° Anthrapurpurindiacetat (S. 517) (Knoll & Co., D. R. P. 122145; *C.* **1901** II, 250). — Physiologische Wirkung: Vieth, *Münch. med. Wochschr.* **48** [1901], 1383.

3-Nitro-1.2.7-trioxy-anthrachinon, 3-Nitro-anthrapurpurin $C_{14}H_7O_7N = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)_2$. *B.* Man versetzt eine Lösung von Anthrapurpurin in konz. Schwefelsäure mit Borsäure, dann unter Kühlung mit konz. Salpetersäure, gießt nach mehrstündigem Stehen in Wasser, löst den abfiltrierten Niederschlag in Natronlauge und fällt kochend mit HCl oder H_2SO_4 (Bayer & Co., D. R. P. 74562; *Frdl.* **3**, 266). — Durch Oxydation mit MnO_2 in konz. Schwefelsäure entsteht ein hydroxyliertes Nitroanthradichinon, das beim Kochen des mit Wasser verd. Reaktionsgemisches mit Natriumdisulfitlsöung in einen Farbstoff der Alizarincyanin-Reihe übergeht (B. & Co., D. R. P. 69933; *Frdl.* **3**, 225). Aus dem Calcium- oder Bariumsalz erhält man durch Erwärmen mit alkal. Reduktionsmitteln (Na_2S usw.) 3-Amino-anthrapurpurin (Höchster Farbw., D. R. P. 54624; *Frdl.* **2**, 122).

4-Nitro-1.2.7-trioxy-anthrachinon, 4-Nitro-anthrapurpurin $C_{14}H_7O_7N = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)_2$. *B.* Man führt Anthrapurpurin in konz. Schwefelsäure durch Verrühren mit Arsensäure in einen Arsensäureester über, nitriert diesen durch Zusatz von Salpetersäure unter Kühlung, gießt nach mehrstündigem Stehen in Wasser, löst den abfiltrierten Niederschlag in Natronlauge und fällt kochend mit überschüssiger Schwefelsäure (Bayer & Co., D. R. P. 74598; *Frdl.* **3**, 265). Man trägt das durch Erhitzen gleicher Teile Anthrapurpurin und Benzoylchlorid erhaltene Gemisch von Benzoylverbindungen bei 15° bis 20° in Salpeterschwefelsäure ein, erwärmt das Nitriergemisch nach 24 Stdn. auf 30—35°, gießt in Wasser und verseift das Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 70515; *Frdl.* **3**, 262). — Bräunlichgelbe Kryställchen (aus Eisessig oder Alkohol); erweicht über 200° allmählich unter Dunkelfärbung; ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol; johannisbeerrot löslich in konz. Schwefelsäure, carminrot in überschüssigem Ammoniak, rotviolett in überschüssiger Natronlauge (H. F., D. R. P. 70515). — Durch Reduktion, z. B mit alkal. $SnCl_2$-Lösung, entsteht 4-Amino-anthrapurpurin (H. F., D. R. P. 70665; *Frdl.* **3**, 253). Beim Erhitzen mit Glycerin und konz. Schwefelsäure wird das Anthrapurpurinchinolin nebenstehender Formel (Syst. Nr. 3241) gebildet (H. F., D. R. P. 70665).

6. ***1.2.8-Trioxy-anthrachinon, Oxychrysazin*** $C_{14}H_8O_5 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus Chrysazin durch Kalischmelze (Liebermann, *A.* **183**, 191), besser durch Erhitzen mit Natronlauge (45° Bé) und Natronsalpeter auf 180—185° unter Druck (Höchster Farbw., D. R. P. 195028; *Frdl.* **8**, 1361; *C.* **1908** I, 1223), noch besser durch 12-stdg. Erhitzen von 10 Tln. Chrysazin mit 22 Tln. Natriumhydroxyd, 30,8 Tln. Kaliumhydroxyd und 3,5 Tln. Natriumnitrat auf 180° unter Druck (H. F., D. R. P. 196980; *Frdl.* **9**, 691; *C.* **1908** I, 1505). Durch Verschmelzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) mit Kali (L., Dehnst, *B.* **12**, 1289). Aus Alizarin-sulfonsäure-(8) durch Natronschmelze (Wedekind & Co., D. R. P. 210863; *Frdl.* **9**, 688; *C.* **1909** II, 243). — Orangefarbene Nadeln (aus Eisessig). F: 230° (H. F., D. R. P. 195028), 230° (korr.) (Graebe, Thode, *A.* **349**, 219), 239—240° (W. & Co., D. R. P. 210863). Sublimiert in roten Nadeln (L., D.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (L., *A.* **183**, 191). Löst sich in verd. Alkalien mit violetter, in konzentrierteren Alkalien mit blauer Farbe (L., D.). Absorptionsspektrum in alkal. Lösung: L., D. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carmoisinrot und wird auf Zusatz von Borsäure violett (H. F., D. R. P. 195028). — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak, Methylierung der entstandenen Desoxyverbindung in Natronlauge mit Dimethylsulfat und Oxydation des Methylierungsprodukts mit $Na_2Cr_2O_7$ in siedendem Eisessig erhält man Oxychrysazin-trimethyläther; direkte Methylierung des Oxychrysazins in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat ergibt den 2-Monomethyläther (s. u.) neben etwas Dimethyläther (s. u.) (Gr., Th.). — Oxychrysazin liefert auf Tonerdebeize rote, auf Eisenbeize violette Töne (H. F., D. R. P. 195028; Gr., Th.). Zum Beizfärbevermögen vgl. auch v. Georgievics, *C.* **1905** I, 1515.

1.8-Dioxy-2-methoxy-anthrachinon, Oxychrysazin-2-methyläther $C_{15}H_{10}O_5 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxychrysazin mit Dimethylsulfat und Alkali (Graebe, Thode, *A.* **349**, 221). In kleiner Menge aus dem Trimethyläther (S. 519) beim Erwärmen mit Schwefelsäure von 60° Bé (G., Th.). — Orangegelbe Nadeln (aus Chloroform + Methylalkohol). F: 220°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol; löslich in Ätzalkalien mit gelblichroter Farbe, unlöslich in Sodalösung.

1-Oxy-2.8-dimethoxy-anthrachinon, Oxychrysazin-2.8-dimethyläther $C_{16}H_{12}O_5 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Trimethyläther durch kurzes Erwärmen mit H_2SO_4 (60° Bé) auf dem Wasserbad (G., Th., *A.* **349**, 220). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Chloroform + Methylalkohol). F: 193°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer

in Alkohol. — Die Alkalisalze sind schwer löslich in überschüssigem Alkali und werden durch Wasser zersetzt.

1.2.8-Trimethoxy-anthrachinon, Oxychrysazin-trimethyläther $C_{17}H_{14}O_5 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Man reduziert Oxychrysazin mit Zinkstaub und warmem verd. Ammoniak, behandelt das Reduktionsprodukt mit Dimethylsulfat und NaOH und oxydiert den Trimethyläther des Desoxy-oxychrysazins mit Natriumdichromat und Eisessig (G., TH., *A.* **349**, 220). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 157°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Chloroform. — Liefert bei kurzem Erwärmen mit Schwefelsäure von 60° Bé den 2.8-Dimethyläther (S. **518**) neben wenig 2-Monomethyläther (S. **518**).

1.2.8-Triacetoxy-anthrachinon, Oxychrysazin-triacetat $C_{20}H_{14}O_8 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Oxychrysazin mit Essigsäureanhydrid (LIEBERMANN, *A.* **183**, 192). — Hellgelbe Nädelchen. F: 218—219° (GRAEBE, THODE, *A.* **349**, 219), 219° (Höchster Farbw., D. R. P. 195028; *Frdl.* **8**, 1361).

7. ***1.4.5-Trioxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 5-Nitro-chinizarin (S. **45?**) durch Erhitzen mit Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 161026; *C.* **1905** II, 182; vgl. D. R. P. 145238; *C.* **1903** II, 1099). Aus Chrysazin durch Einw. von rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und Verseifen des entstandenen Schwefelsäureesters (B. & Co., D. R. P. 161026). Aus Chrysazin durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, Borsäure und Quecksilberoxyd (B. & Co., D. R. P. 162035; *C.* **1905** II, 864). Aus Chrysazin durch Erhitzen mit Schwefelsäure, Borsäure und Natriumnitrit (B. & Co., D. R. P. 163041; *C.* **1905** II, 1142). — Braunrote Nadeln oder Blättchen mit grünem Reflex (aus heißem Nitrobenzol oder Pyridin). Schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Eisessig mit rotgelber Farbe, violett in Natronlauge; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett; auf Zusatz von Borsäure erscheint sie etwas blauer, nimmt rote Fluorescenz an und zeigt ein charakteristisches Absorptionsspektrum, bestehend aus einem starken Band in Gelb und einem schwachen Band in Grün (B. & Co., D. R. P. 161026). — Oxychrysazin zeigt erheblich schwächeres Beizfärbevermögen als 1.4-Dioxy-anthrachinon (v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515).

8. ***x.x.x-Trioxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_5 = (O:)_2C_{14}H_5(OH)_3$. *B.* Beim Erhitzen des x.x.x.x-Tetrabrom-anthrachinons von DIEHL (Bd. VII, S. 790) mit 10 Tln. Natron auf 210° (DIEHL, *B.* **11**, 186). — Hellbraune Nädelchen (aus Eisessig). Löst sich mit braunroter Farbe in Alkohol, Eisessig, konz. Schwefelsäure, Natronlauge. Färbt gebeizte Zeuge nicht an.

9. ***3.4.6-Trioxy-phenanthrenchinon*** $C_{14}H_8O_5$ = [Strukturformel: CO—CO; HO, HO OH].

4-Oxy-3.6-dimethoxy-phenanthrenchinon, Thebaolchinon $C_{16}H_{12}O_5 = (O:)_2C_{14}H_5(OH)(O \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4400. — *B.* Aus Acetylthebaolchinon (s. u.) durch alkoh. Natriumäthylatlösung (FREUND, GÖBEL, *B.* **30**, 1391). — Gelbbraune Täfelchen (aus Eisessig). F: 233°. Schwer löslich in Eisessig Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther. — Wird von Kaliumpermanganat oxydiert unter Bildung von 4-Methoxy-phthalsäure (Syst. No. 1140). Kondensiert sich mit 3.4-Diamino-toluol zu einem Azin $C_{23}H_{18}O_3N_2$ (Syst. No. 3553). — Das Natriumsalz ist blau gefärbt.

3.6-Dimethoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon, Acetylthebaolchinon $C_{18}H_{14}O_6 = (O:)_2C_{14}H_5(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von Thebaolacetat (Bd. VI, S. 1141) (FREUND, GÖBEL, *B.* **30**, 1390) oder von 3.6-Dimethoxy-4-acetoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* **35**, 4410) mit Chromsäure in Eisessig. — Hellgelbe Nadeln (aus wenig Eisessig). F: 203° (F., G.), 208° (korr.) (P., SE., ST.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig und Chloroform (F., G.). — Gibt mit Brom Brom-acetylthebaolchinon (F., G.). Kondensiert sich mit 3.4-Diamino-toluol zu einem Azin $C_{25}H_{20}O_4N_2$ (Syst. No. 3553) (F., G.). Gibt mit gewöhnlichem Toluol, Eisessig und konz. Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung (F., G.).

x-Brom-3.6-dimethoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon, Brom-acetylthebaolchinon $C_{18}H_{13}O_6Br = (O:)_2C_{14}H_4Br(O \cdot CH_3)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Brom und Acetylthebaolchinon (s. o.) in Chloroform (FREUND, GÖBEL, *B.* **30**, 1391). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 310°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, leicht in heißem Nitrobenzol.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_5$.

1. ***4.5.6- oder 4.7.8-Trioxy-1-methyl-anthrachinon, 8-Oxy-5-methyl-alizarin oder 5-Oxy-8-methyl-alizarin*** $C_{15}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Man erhitzt den Dimethyläther (s. u.) mit 1 Tl. Eisessig und 3 Tln. rauchender Salzsäure 4—5 Stdn. auf 170—180° (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *A.* **240**, 304). — Braungelbe Flocken. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Alkalien ist rotviolett, die in konz. Schwefelsäure violett. Barytwasser erzeugt einen blauen, Kalkwasser einen rotvioletten Niederschlag. Färbt gebeizte Zeuge alizarinähnlich.

4-Oxy-5.6- oder 7.8-dimethoxy-1-methyl-anthrachinon, 8-Oxy-5-methyl-alizarin-dimethyläther oder 5-Oxy-8-methyl-alizarin-dimethyläther $C_{17}H_{14}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 2 Tln. 3.4-Dimethoxy-phthalsäure (Syst. No. 1163) mit 1 Tl. p-Kresol und 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf 115° (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *A.* **240**, 303). — Flocken (aus Alkohol durch Wasser). Färbt gebeizte Zeuge nicht.

2. ***6.7.8-Trioxy-1-methyl-anthrachinon, 8-Methyl-anthragallol*** $C_{15}H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Rufigallussäure bei 12—15-stdg. Erhitzen von 3 Tln. o-Toluylsäure mit 2 Tln. Gallussäure und 50 Tln. konz. Schwefelsäure bis auf 130—135° (CAHN, *B.* **19**, 2334; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, CAHN, *A.* **240**, 283). — Goldgelbe mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert in orangeroten Nadeln. F: 297—298° (Zers.). Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Unlöslich in Barytwasser. Die Lösung in reiner Schwefelsäure ist rot und zeigt fast dasselbe (nur etwas verschobene) Absorptionsspektrum wie Anthragallol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure, die eine Spur HNO_3 enthält, ist grün. Löst sich in konz. Kalilauge mit grüner, in verd. Kalilauge mit violetter und in heißem NH_3 mit blauer Farbe. Färbt gebeizte Zeuge wie Anthragallol.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$. Schwefelgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 208—210°; leicht löslich in $CHCl_3$, Aceton, heißem Alkohol, Eisessig, Benzol (CAHN, *B.* **19**, 2335; L., v. K., C., *A.* **240**, 284).

3. ***1.8.x- oder 4.5.x-Trioxy-2-methyl-anthrachinon, x-Oxy-2-methyl-chrysazin oder x-Oxy-3-methyl-chrysazin, Rheumemodin,*** meist ***Emodin*** schlechthin genannt $C_{15}H_{10}O_5 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot OH$ [1]). Stellung der Methylgruppe: LIEBERMANN, *B.* **8**, 972; *A.* **183**, 163; O. FISCHER, *J. pr.* [2] **79**, 557, 560. Zwei Hydroxylgruppen befinden sich in derselben Stellung wie im Chrysazin (vgl. LIE., v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2332; *A.* **240**, 296).

Vorkommen und Bildung aus Naturstoffen. In der offizinellen Rhabarberwurzel (sog. chinesischem Rhabarber, Rhizoma Rhei) (WARREN DE LA RUE, MÜLLER, *Soc.* **10**, 304; *J. pr.* [1] **73**, 445; DRAGENDORFF, *Pharm. Journ. Trans.* [3] **8**, 826; *J.* **1878**, 965; HESSE, *Pharm. Journ. Trans.* [4] **1**, 326; *A.* **309**, 41; *J. pr.* [2] **77**, 385; SCHINDELMEISER, *Ch. Z.* **25**, 216; TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar.* **240**, 601), und zwar zum größeren Teil glykosidisch, zum kleineren Teil frei vorkommend (GILSON, *P. C. H.* **39**, 847; *Jahresbericht d. Pharmacie* **1898**, 183; **1906**, 82; *Archives internat. de Pharmacodynamie et de Thérapie* **14** [1905], 459, 475, 480; vgl. auch AWENG, *Apoth.-Ztg.* **15**, 537; TSCH., HEUB., *Ar.* **240**, 623). Im Rhizom von Rheum officinale Baillon (TSCH., EDNER, *Ar.* **245**, 143, 145; vgl. dagegen TSCH., EIJKEN, *Schweizerische Wochensch. f. Chemie u. Pharmazie* **42**, 553; *C.* **1905** II, 144), Rheum undulatum L. (SHIMOYAMA, *Apoth.-Ztg.* **11**, 537) und Rheum palmatum (BEILSTEIN, *B.* **15**, 902; TSCH., EIJKEN). In verschiedenen Teilen von Polygonum cuspidatum als Polygonin an einen Zucker gebunden (PERKIN, *Soc.* **67**, 1086; *Chem. N.* **72**, 278; GORIS, CRÉTÉ, *C.* **1908** I, 979). In verschiedenen Teilen von Rhamnus cathartica L., z. B. in den Früchten (Kreuzbeeren) zumeist in Form von Glykosiden (Syst. No. 4776), aus denen es durch Kochen mit verd. Säuren gewonnen wird (BINSWANGER, *Buchners Repertorium f. d. Pharmacie* **104** [1850], 187; BUCHNER, *A.* **87**, 221; PHIPSON, *C. r.* **47**, 153; TSCHIRCH, POLACCO, *Ar.* **238**, 473; WALJASCHKO, KRASSOWSKI, Ж. **40**, 1502; KR., Ж. **40**, 1510, 1539; *C.* **1909** I, 772). In Früchten von Rhamnus japonica max. var. genuina (SHIMOYAMA, *Apoth.-Ztg.* **11** [1896], 537). In der „Cascara Sagrada" (Rinde von Rhamnus Purshiana D. C.) (WENZELL, *Jahresber. d. Pharmacie* **1886**, 82; SCHWABE, *Ar.* **226**, 586, 592; LEPRINCE, *C. r.* **115**, 286; **129**, 60; PHIPSON, *C. r.* **115**, 474; AWENG, *Apoth.-Ztg.* **15**, 538), wohl größtenteils ungebunden (vgl. JOWETT, *Proceed. of the American Pharmaceut.*

---

[1]) Zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von EDER, WIDMER (*Helvetica chimica Acta* **6**, 966; *C.* **1924** I, 481) und JACOBSON, ADAMS (*Am. Soc.* **46**, 1316; *C.* **1924** II, 651) ausgeführten Synthesen ist das Rheumemodin als 4.5.7-Trioxy-2-methyl-anthrachinon, 6-Oxy-3-methyl-chrysazin anzusehen.

Assoc. **52**, 293; *C.* **1905** I, 388; WARIN, *Journ. Pharm. et Chim.* [6] **22**, 12; *C.* **1905** II, 417; PANCHAUD, *Schweizer. Wochensch. f. Chemie u. Pharmazie* **43**, 520; TSCHIRCH, POOL, *Ar.* **246**, 321, 324). In verschiedenen Teilen (TUNMANN, *P. C. H.* **48**, 99) von Rhamnus Frangula L., vor allem in der Rinde (Faulbaumrinde), frei und als Glykosid Frangulin $C_{21}H_{20}O_{10}$ (Syst. No. 4776), aus dem es durch Kochen mit verd. Säuren in Freiheit gesetzt wird (BINSWANGER, *Buchners Repert. f. d. Pharmacie* **104** [1850], 169; BUCHNER, *A.* **87**, 218; CASSELMANN, *A.* **104**, 77; FAUST, *Ar.* **187**, 8; *A.* **165**, 230; LIEBERMANN, WALDSTEIN, *B.* **9**, 1775; SCHWABE, *Ar.* **226**, 588; THORPE, ROBINSON, *Soc.* **57**, 41. 47; *Chem. N.* **61**, 22; THORPE, MILLER, *Soc.* **61**, 1; *Chem. N.* **64**, 305; AWENG, *Schweiz. Wochensch. f. Chemie u. Pharmacie* **36** [1898], 446; *Apoth.-Ztg.* **15**, 537; *P. C. H.* **38**, 680; **39**, 776; OESTERLE, *Ar.* **237**, 699; HESSE, *A.* **309**, 41; *J. pr.* [2] **77**, 385; TSCHIRCH, POOL, *Ar.* **246**, 315). Weitere Literatur hierüber s. z. B. bei TSCHIRCH, *Ber. Dt. Pharmaceut. Ges.* **8** [1898], 180, 184. Zweifelhaft ist der Befund von Emodin z. B. bei Cassia occidentalis L., Cassia obtusifolia L. (SHIMOYAMA, *Apoth.-Ztg.* **11**, 537).

Darstellung. a) Aus Rhabarber. Man verfährt zunächst so wie bei Darst. von Roh-Chrysophansäure (S. 471) beschrieben. Es wird die hierbei entstandene, Emodin und Rhein enthaltende Sodalösung mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag getrocknet und im Extraktionsapparat mit Toluol ausgelaugt. Man fällt das Emodin durch Eingießen der Toluollösung in viel Petroläther, krystallisiert aus heißem Alkohol, Eisessig oder Toluol um und trennt durch zweimaliges Lösen des Produktes in kaltem Alkohol von dem hierin schwer löslichen Rhein (TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar.* **240**, 599, 607). — b) Aus Faulbaumrinde. Im Mai gesammelte pulverisierte Faulbaumrinde erschöpft man mit verd. Natronlauge solange diese sich noch lebhaft rötet, säuert die Auszüge mit Salzsäure an, behandelt den Niederschlag mit einer Mischung aus 100 g Nickelacetat, 10 g $CaCO_3$ und 1000 g Wasser, bis sich diese nicht mehr rot färbt, läßt die vereinigten Auszüge einige Tage stehen, filtriert die Flüssigkeit und säuert das Filtrat mit Salzsäure an. Das in Freiheit gesetzte Emodin krystallisiert im Laufe von 6—8 Tagen in roten Nadeln aus, die man sorgfältig zuerst mit 10⁰/₀iger Salzsäure, später mit destilliertem Wasser wäscht (COMBES, *Bl.* [4] **1**, 813). — Zur Trennung des Emodins von Chrysophanol kocht man mit Soda und läßt erkalten. Das Chrysophanol scheidet sich dann aus, während das Emodin gelöst bleibt und aus der Lösung durch Säuren gefällt wird (ROCHLEDER, *B.* **2**, 373; *J. pr.* [1] **107**, 378).

Physikalische Eigenschaften. Orangerote seideglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 250° (OESTERLE, *Ar.* **237**, 700), 253—254° (PERKIN, *Soc.* **67**, 1086), 254—255° (TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar.* **240**, 607; KRASSOWSKI, Ж. **40**, 1539), 257° (LIEBERMANN, WALDSTEIN, *B.* **9**, 1777), 262° (GILSON). Krystallisiert aus verd. Essigsäure mit 1 Mol. H_2O (HESSE, *Pharm. Journ. Trans.* [4] **1**, 326; *C.* **1895** II, 1089; GILSON). Das Monohydrat verliert bei 97° Wasser (KR.). Emodin ist unzersetzt sublimierbar (TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar.* **240**, 608). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Petroläther (GILSON); ziemlich leicht in heißem Alkohol, schwerer in Chloroform, Eisessig, Benzol, Aceton (TSCH., HEUB.). In konz. Schwefelsäure mit roter Farbe löslich (THORPE, ROBINSON, *Soc.* **57**, 47). Optische Absorption der äther. Lösung: TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar.* **240**, 608; der schwefelsauren Lösung: LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *B.* **19**, 2331; *A.* **240**, 296; TSCH., HEUB.; der ammoniakalischen Lösung: TSCH., HEUB. Löslich in Alkalien mit roter Farbe (WARREN DE LA RUE, MÜLLER, *J. pr.* [1] **73**, 445; *Soc.* **10**, 305; SCHWABE, *Ar.* **226**, 578), auch in Ammoniak- und Sodalösung (ROCHLEDER, *J. pr.* [1] **107**, 378), weniger leicht in Dicarbonatlösungen (TSCH., HEUB.; vgl. HESSE, *A.* **309**, 42). Färbt Eisen- und Tonerde-Beizen nicht an (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, *A.* **240**, 254, 294).

Chemisches Verhalten. Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (HESSE, *Pharm. Journ. Trans.* [4] **1**. 326; *J. pr.* [2] **77**, 385) oder mit Zinn, Salzsäure und Eisessig (KRASSOWSKI, Ж. **40**, 1561; *C.* **1909** I, 774) zu Emodinanthranol $C_{15}H_{12}O_4$ (S. 436) reduziert. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub 2-Methyl-anthracen (LIEBERMANN, *B.* **8**, 970; *A.* **183**, 163; OESTERLE, TISZA, *Ar.* **246**, 432). Die Bromierung führt je nach den Bedingungen zu Mono- und Dibromemodin (SCHWABE, *Ar.* **226**, 580). Liefert mit methylalkoholischem Natriummethylat und CH_3I einen Monomethyläther (Physcion, S. 522) (JOWETT, POTTER, *Soc* **83**, 1329; vgl TUTIN, CLEWER, *P. Ch. S.* No. 364; *Soc.* **97**, 3). Läßt sich durch Dimethylsulfat sehr leicht völlig methylieren (OE., TI., *Ar.* **246**, 114). Liefert mit Essigsäureanhydrid bei 150—160° Emodinmonoacetat, bei 175° Emodintriacetat (L., *A.* **183**, 162). Gibt mit Propionsäureanhydrid ein Produkt vom Schmelzpunkt 121—122° (OE., *Ar.* **237**, 702).

Physiologische Wirkung. Emodin wirkt abführend (AWENG, *Schweizer. Wochensch. f. Chemie u. Pharmacie* **36** [1898], 447; TSCHIRCH, *Pharmaceut. Post* **1900**, 562; VIETH, *Münchener medizin. Wochensch.* **48** [1901], 1382; TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar.* **240**, 630).

Farbreaktionen. Die alkoh. Emodinlösung wird durch wenig $FeCl_3$ dunkelbraunrot gefärbt (HESSE, *A.* **309**, 41); beim Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt Umschlag in Gelbbraun ein (TSCH., HEUB., *Ar.* **240**, 608). Erhitzt man Emodin mit konz. Schwefelsäure einige Zeit, bringt einige Tropfen in Wasser und übersättigt mit NH_3, so entsteht kirschrote

Färbung (Unterscheidung von Aloeemodin; vgl. S. 525) (OE., *Ar.* **237**, 700). Fügt man eine Lösung von 50 mg Emodin in 10 ccm 90%igem Alkohol zu 5 ccm wäßr. 5%iger Nickelacetatlösung, so tritt eine rosenrote Farbe, aber keine Fällung auf (BRISSEMORET, COMBES, *Journ. Pharm. et Chim.* [6] **25**, 55).

Emodinmonomethyläther, Physcion (Parmelgelb, Parietin, Flechtenchrysophansäure, Rheochrysidin)[1] $C_{16}H_{12}O_5 = (O:)_2C_{15}H_7(OH)_2 \cdot O \cdot CH_3$. Über die zeitweilige Verwechslung von Physcion mit Chrysophanol $C_{15}H_{10}O_4$ vgl. S. 470.

V. Physcion ist als Begleiter des Chrysophanols, der diesem hartnäckig anhaftet und vorübergehend als Chrysophansäuremethyläther („Methylchrysophansäure") angesehen wurde (HESSE, *A.* **309**, 35; TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar.* **240**, 603), ziemlich verbreitet (OESTERLE, *Ar.* **243**, 442; GILSON, *Archives internat. de Pharmacodynamie et de Thérapie* **14** [1905], 489; *Jahresbericht d. Pharmacie* **1906**, 82). Findet sich in der offizinellen Rhabarberwurzel (Rhizoma Rhei) in Form des Glykosids Rheochrysin $C_{22}H_{22}O_{10}$ (Syst. No. 4776), aus dem es beim Kochen mit verd. Säure entsteht (GILSON). Als Glykosid in der Wurzelrinde von Polygonum cuspidatum Sieb. et Zucc., aus dem es mit Salzsäure in Freiheit gesetzt wird (PERKIN, *Soc.* **67**, 1088). Physcion findet sich ferner in der Wurzelrinde von Ventilago maderaspatana Gärtn. (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **65**, 924, 932). Findet sich in zahlreichen Flechten: so in der gemeinen Wandflechte Xanthoria [= Physcia] parietina (SCHRADER, *Berlinisches Jahrbuch f. d. Pharmacie* **20** [1819], 48, 84, 97; HERBERGER, *Buchners Repert. f. d. Pharmacie* **47** [1834], 202; ROCHLEDER, HELDT, *A.* **48**, 12; THOMSON, *Philos. Magazine and Journal of Science* **25** [1844], 44; *A.* **53**, 260; PATERNÒ, *G.* **12**, 254; *J.* **1882**, 989; LILIENTHAL, Medizin. Inaug.-Dissert. [Dorpat 1893]; KOBERT, *Sitzungsber. d. Naturf.-Gesellsch. Dorpat* **10** [1894], 158, *Zeitschr. d. Allg. Österr. Apoth.-Vereins* **32**, 30, *C.* **1894** I, 472; HESSE, *A.* **284**, 177), ferner in anderen Xanthoria-Arten (HESSE, *B.* **30**, 1984; *J. pr.* [2] **57**, 439; **58**, 558; **73**, 148; ZOPF, *A.* **336**, 67); in Gasparrinia [= Squamaria] elegans (THOMSON; HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 446; **73**, 149; ZOPF, *A.* **336**, 69), ferner in anderen Gasparrinia-Arten (THOMSON; HESSE, *B.* **30**, 365; *J. pr.* [2] **57**, 447; ZOPF, *A.* **297**, 288; **340**, 299); in Lepraria xanthina (HESSE, *J. pr.* [2] **73**, 167); in Callopisma flavovirescens (Z., *A.* **297**, 290); in Tornabenia [= Theloschistes] flavicans (Z., *A.* **340**, 300; HESSE, *J. pr.* [2] **76**, 44); in anderen Tornabenia-Arten (HESSE, *J. pr.* [2] **76**, 38). Über das Vorkommen in Flechten vgl. ferner HESSE, *J. pr.* [2] **58**, 550, 558.

B. Aus Emodin durch 24-stdg. Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat und Methyljodid auf 60° (JOWETT, POTTER, *Soc.* **83**, 1330).

Darst. aus Xanthoria parietina: HESSE, *A.* **284**, 179.

Physcion bildet orangegelbe bis ziegelrote metallischglänzende Blättchen oder haarfeine Nadeln (aus $CHCl_3$ + Alkohol oder aus Benzol). Monoklin nach STÖBER (zit. von GILSON). F: 202° (ZOPF, *A.* **336**, 68), 206—207° (GILSON), 207—208° (HESSE, *J. pr.* [2] **65**, 557). Sublimiert oberhalb des Schmelzpunktes unter partieller Verkohlung (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **65**, 924). Löst sich in 221 Tln. Chloroform, 442 Tln. Aceton, 820 Tln. Benzol, 1091 Tln. Eisessig, 1608 Tln. CS_2, 4689 Tln. Äther, 6988 Tln. Petroläther, 11436 Tln. absol. Alkohol (LILIENTHAL, Medizin. Dissert. [Dorpat 1893], S. 27). Unlöslich in kaltem Alkohol und Methylalkohol, fast unlöslich in Aceton, etwas löslich in Essigester, Eisessig, Äther, Chloroform, Benzol, leicht in Pyridin (GILSON). Mit tiefroter Farbe in konz. Schwefelsäure löslich (LI.; HESSE, *A.* **284**, 180); Absorption dieser Lösung: LI. Unlöslich in verd. Ammoniak (Unterschied von Emodin) (PERKIN, *Soc.* **67**, 1088). Unlöslich in kalten Alkalicarbonatlösungen (LI.; HESSE, *A.* **284**, 180); auch in siedenden Alkalicarbonatlösungen nur sehr wenig löslich (HESSE, *A.* **284**, 180). Ätzalkalien lösen mit roter Farbe unter Bildung violetter Salze (LI.; P., HU.; HESSE, *A.* **284**, 180). Einw. von schmelzendem Kali auf Physcion: HESSE, *A.* **284**, 186. Physcion gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Emodinanthranol-monomethyläther (Physcihydron; S. 437) (HESSE, *A.* **284**, 187; **286**, 376). Beim längeren Kochen von Physcion mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entstehen CH_3I und Emodinanthranol (Protophyscihydron, S. 436) (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 437). Durch kürzeres Kochen von Physcion mit Jodwasserstoffsäure, sowie durch Erhitzen von Physcion mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 100° gelangte HESSE (*A.* **284**, 185; *J. pr.* [2] **57**, 437) zu einem als Protophyscion $C_{15}H_{10}O_5$ bezeichneten Präparat [bräunliche Nadeln (aus Eisessig); F: 198°][2]. Beim Behandeln von Physcion mit Brom und Jod bei 180° entsteht

[1]) Daß die Präparate verschiedener Herkunft und Bezeichnung identisch sind und einen Methyläther des Emodins darstellen, ist erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von TUTIN, CLEWER (*Soc.* **97**, 3) und von OESTERLE, JOHANN (*Ar.* **248**, 476, 484, 491) ausgesprochen worden. — Nach EDER (*Ar.* **253**, 24) ist Physcion wahrscheinlich als 4.5-Dioxy-7-methoxy-2-methyl-anthrachinon, 6-Methoxy-3-methyl-chrysazin anzusehen.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] hat HESSE (*A.* **388**, 99) das Protophyscion als unreines Emodin erkannt.

Tetrabromphyscion (LILIENTHAL, Dissert., S. 38). Physcion liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure Mono- und Dinitrophyscion (HESSE, *A.* **284**, 183). Bei ½-stdg. Erhitzen von Phycsion mit konz. Schwefelsäure auf 160° entsteht Emodin (P., HU., *Soc.* **65**, 933).

Physcion wirkt nicht purgierend (KOBERT, *Ztschr. d. Allg. Österr. Apoth.-Vereins* **32** [1894], 38; HESSE, *A.* **284**, 181). Ist fast geschmacklos (HESSE).

$C_{16}H_{12}O_5 + KOH$. *B.* Beim Auflösen der Verbindung $C_{16}H_{12}O_5 + 2KOH$ (s. u.) in heißem Alkohol (HESSE, *A.* **284**, 181). Purpurne Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich rasch an der Luft. — $C_{16}H_{12}O_5 + 2KOH$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Physcion, gelöst in Alkohol, mit 2 Mol.-Gew. KOH (H.). Blauviolett, amorph. Wird durch Wasser zerlegt.

Emodindimethyläther vom Schmelzpunkt 205°, α-Methylphyscion $C_{17}H_{14}O_5 = (O:)_2C_{15}H_7(OH)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 72-stdg. Einw. von methylalkoholischem Kali und CH_3I auf Physcion bei 50—55°; beim Lösen des Produkts in heißem Eisessig scheidet sich die α-Verbindung aus, die β-Verbindung bleibt in Lösung (HESSE, *J. pr.* [2] **57**, 438). — Chromgelbe Nädelchen. F: 205°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Emodindimethyläther vom Schmelzpunkt 178°, β-Methylphyscion $C_{17}H_{14}O_5 = (O:)_2C_{15}H_7(OH)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* s. bei α-Methylphyscion. — Feurigrote Nadeln. F: 178°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (H., *J. pr.* [2] **57**, 438).

Emodintrimethyläther $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Emodin und etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat in warmer wäßr. Kalilauge (OESTERLE, TISZA, *Ar.* **246**, 114). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure, aus Alkohol oder aus Aceton). F: 225°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton und Pyridin, weniger in Essigester, Benzol, Methylalkohol und heißem Alkohol, sehr wenig in Äther, unlöslich in Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, in konz. Salpetersäure mit orangeroter Farbe.

Frangulin $C_{21}H_{20}O_9 = (O:)_2C_{15}H_7(OH)_2\cdot O\cdot C_6H_{11}O_4$ s. Syst. No. 4776.

Polygonin $C_{21}H_{20}O_{10} = (O:)_2C_{15}H_7(OH)_2\cdot O\cdot C_6H_{11}O_5$ s. Syst. No. 4776.

Emodinmonoacetat $C_{17}H_{12}O_6 = (O:)_2C_{15}H_7(OH)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Emodin mit Essigsäureanhydrid bei 150—160° (LIEBERMANN, FISCHER, *A.* **183**, 162). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 179—180°.

Emodinmethylätherdiacetat, Physciondiacetat $C_{20}H_{16}O_7 = (O:)_2C_{15}H_7(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Emodinmonomethyläther (S. 522) und siedendem Essigsäureanhydrid (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **65**, 932; HESSE, *A.* **284**, 182). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183° (HE.), 185—186°; schwer löslich in Alkohol, leicht in Essigsäure (P., HU.).

Emodintriacetat $C_{21}H_{16}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Emodin mit Essigsäureanhydrid bei 175° (LIEBERMANN, FISCHER, *A.* **183**, 162). Beim Kochen von Emodin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (TSCHIRCH, HEUBERGER, *Ar.* **240**, 609; KRASSOWSKI, Ж. **40**, 1540; *C.* **1909** I, 772). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 190° (L., F.), 193° (TSCH., H.), 196—197° (K.). Ziemlich löslich in Alkohol, Eisessig und Toluol, weniger leicht in kalter verd. Kalilauge und NH_3; die alkal. Lösungen färben sich bald intensiv purpurrot (TSCH., H.).

Bromemodin $C_{15}H_9O_5Br = (O:)_2C_{15}H_6Br(OH)_3$. *B.* Entstand einmal aus Emodin in Alkohol und Brom in geringem Überschuß (SCHWABE, *Ar.* **226**, 580). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 272—274°.

Dibromemodin $C_{15}H_8O_5Br_2 = (O:)_2C_{15}H_5Br_2(OH)_3$. *B.* Aus Emodin in Äther und überschüssigem Brom (SCH., *Ar.* **226**, 581). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 246—248°.

Tetrabromemodin-monomethyläther (?), Tetrabrom-physcion (?) $C_{16}H_8O_5Br_4 = (O:)_2C_{15}H_3Br_4(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$ (?). *B.* Aus Physcion und Brom in Gegenwart von Jod bei 180° (LILIENTHAL, Medizin. Dissertation [Dorpat 1893], S. 38).

Nitroemodin-monomethyläther, Nitrophyscion $C_{16}H_{11}O_7N = (O:)_2C_{15}H_6(NO_2)(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Dinitroemodin-monomethyläther beim Erwärmen von Physcion mit Salpetersäure (D: 1,38) (HESSE, *A.* **284**, 183; vgl. auch PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **65**, 934); man fällt die Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und löst den, mit wenig Wasser gewaschenen Niederschlag in heißem Eisessig; auf Zusatz von wenig heißem Wasser krystallisiert zunächst das Mononitroderivat (HE.). — Orangefarbene Nadeln. Schmilzt bei 215—217° (P., HU.), gegen 210° (HE.). Löslich in Alkalien mit kirschroter Farbe (HE.). — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,54) Nadeln vom Schmelzpunkt 275° (P., HU.).

Dinitroemodin-monomethyläther, Dinitrophyscion $C_{16}H_{10}O_9N_2 = (O:)_2C_{15}H_5(NO_2)_2(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* s. o. bei Mononitroemodin-monomethyläther. — Krystallinisch. F: 96°; leicht löslich in starkem Alkohol und Eisessig, wenig in Äther, löslich in Ammoniak mit purpurvioletter Farbe (HESSE, *A.* **284**, 184).

4. ***5.6.7-Trioxy-2-methyl-anthrachinon, 6-Methyl-anthragallol*** $C_{15}H_{10}O_5$ = $(HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Aus Gallussäure und p-Toluylsäure, entsprechend wie 8-Methyl-anthragallol (S. 520) (CAHN, *B.* **19**, 2335; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, C., *A.* **240**, 284). — Sublimiert in orangeroten Nädelchen. F: 275°. Sehr ähnlich dem 8-Methyl-anthragallol.

5.6.7-Triacetoxy-2-methyl-anthrachinon $C_{21}H_{16}O_8$ = $(CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$. Goldglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmilzt bei 204° (C., *B.* **19**, 2336; L., v. K., C., *A.* **240**, 284).

5. ***4.5.2¹-Trioxy-2-methyl-anthrachinon, 3-Oxymethyl-chrysazin, Aloe-emodin*** $C_{15}H_{10}O_5$ = $HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot CH_2\cdot OH$[1]). Zur Konstitution vgl.: OESTERLE, RIAT, *Ar.* **247**, 417; vgl. auch ROBINSON, SIMONSEN, *Soc.* **95**. 1087. Zur Stellung der Oxymethyl-Gruppe vgl. die Beziehungen zu Aloetinsäure (S. 525) und Chrysamminsäure (S. **461**).

Vorkommen und Bildung aus Naturstoffen. Aloeemodin wird aus den meisten Aloe-Sorten (dem eingedickten Saft aus Blättern von Aloe-Arten) gewonnen, z. B. aus der Kap-Aloe (TSCHIRCH, PEDERSEN, *Ar.* **236**, 206; J. ASCHAN, *Ar.* **241**, 348), Crown (Uganda)-Aloe (TSCHIRCH, KLAVENESS, *Ar.* **239**, 248), Barbados-Aloe (TSCH., PE., *Ar.* **236**, 205; LÉGER, *Bl.* [3] **23**, 786), besonders reichlich aus Curaçao-Aloe (TSCHIRCH, CRISTOFOLETTI, *Schweizer. Wochensch. f. Chem. u. Pharmazie* **42**, 456; *C.* **1904** II, 1004), ferner aus sizilianischer Aloe (von Aloe vulgaris Lamarck) (CONDÒ-VISSICCHIO, *Ar.* **247**, 87, 91), aus Sansibar-Aloe (TSCH., HOFFBAUER, *Ar.* **243**, 400). Aus Sennesblättern (TSCH., HIEPE, *Ar.* **238**, 432). Nach CO.-V. (*Ar.* **247**, 85) ist Aloeemodin in der Pflanze nicht präformiert, sondern entsteht erst durch Einw. des Luftsauerstoffs. Beim Erhitzen von Barbaloin (Syst. No. 4776) in alkoh. Lösung mit konz. Salzsäure (OESTERLE, *Ar.* **237**, 81; OE., RIAT, *Schweizer. Wochensch. f. Chemie u. Pharmazie* **47**, 719; *C.* **1910** I, 104). Durch Eintragen von Na_2O_2 in wäßr. Lösungen von Barbaloin oder Isobarbaloin (Syst. No. 4776) bei 80—85° (LÉGER, *C. r.* **134**, 1111, 1584; *Bl.* [3] **27**, 752, 1224). — *Darst.* Man übergießt Barbados-Aloe mit nicht zu viel Alkohol, filtriert von der großen Menge ungelöst bleibenden Aloins ab und fällt die Lösung wiederholt mit viel angesäuertem Wasser. Das Harz scheidet sich allmählich vollständig ab; aus der neutralisierten Lauge krystallisiert dann in der Kälte Barbaloin aus. Die von letzterem abfiltrierte dunkelbraune Flüssigkeit wird nun wiederholt mit Äther oder Benzol ausgeschüttelt, die das Aloeemodin quantitativ aufnehmen und beim Verdunsten krystallinisch zurücklassen (TSCH., *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **8**, 175; *C.* **1898** II, 211). Durch eine Lösung von 15 g Barbaloin in 250 g 1%iger Kalilauge wird ein CO_2-freier Luftstrom geleitet, worauf man die Flüssigkeit mit H_2SO_4 ansäuert und der Lösung das Aloeemodin mit Benzol entzieht; die Benzollösung schüttelt man mit wäßr. Ammoniak und fällt aus der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure das Aloeemodin aus (TSCHIRCH, *Ber. Dtsch. Pharm. Ges.* **8**, 190; *C.* **1898** II, 211).

Aloeemodin bildet orangegelbe Nädelchen (aus Methylalkohol oder Toluol). F: 223° bis 224° (OE., *Ar.* **237**, 86), 224,5—225,5° (korr.) (L., *C. r.* **134**, 1111). Sublimierbar im CO_2-Strome (TSCH., *Ar.* **236**, 206). Leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Alkohol; löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe; ebenso in Ammoniaklösung (TSCH., *Ar.* **236**, 206). Absorptionsspektrum der äther.-alkoh., der wäßrigen, der ammoniakalischen und der schwefelsauren Lösung: TSCH., *Ber. Dt. Pharm. Ges.* **8**, 208; TSCH., bei OESTERLE, *Ar.* **237**, 86, 87.

Aloeemodin läßt sich durch CrO_3 in Eisessig zu Rhein (Chrysazin-carbonsäure-(3), Syst. No. 1460) oxydieren (OESTERLE, *C.* **1903** I, 297; *Ar.* **241**, 604; OE., RIAT, *Ar.* **247**, 414). Liefert mit HI ein 4.5-Dioxy-9 oder 10-oxo-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (F: 182°) (S. **335**) (HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 386)[2]). Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub 2-Methyl-anthracen (LÉGER, *C. r.* **134**, 1112; *Bl.* [3] **27**, 753; OE., TISZA, *Ar.* **246**, 434; FISCHER, FALCO, GROSS, *J. pr.* [2] **83**, 209). Reduktion mit Zinn und Salzsäure: OE., *Ar.* **237**, 704. Aloeemodin läßt sich durch Dimethylsulfat nur sehr schwierig völlig methylieren (OE., T., *Ar.* **246**, 115). Versuche zur Acetylierung: OE., *Ar.* **237**, 84; TSCH., HIEPE, *Ar.* **238**, 434. Mit Propionsäureanhydrid entsteht ein vielleicht nicht einheitliches Propionat vom Schmelzpunkt 152—153° (OE., *Ar.* **237**, 702).

Aloeemodin wirkt purgierend. Vgl. hierzu TSCHIRCH, ASCHER, *Ar.* **236**, 207; TSCH., HIEPE, *Ar.* **238**, 435; TSCH., *Pharmaceutische Post* **1900**, 562; ESSLEMONT, *A. Pth.* **43**, 276; EBSTEIN, *Die Therapie der Gegenwart* [N. F.] **4** [1902], 3. Anteil des Aloeemodins an der purgierenden Wirkung einiger Drogen: FRÄNKEL, Arzneimittelsynthese, 3. Aufl. [Berlin 1912], S. 683.

---

[1]) Der Beweis für diese Konstitution des Aloeemodins ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von LÉGER (*Journ. Pharm. et Chim.* [7] **4**, 245; **5**, 285; *A. ch.* [9] **6**, 364) und von OESTERLE (*Ar.* **250**, 304) erbracht worden.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erhielt OESTERLE (*Ar.* **249**, 448) bei dieser Reaktion Chrysophansäureanthron (F: 206°) (S. 335).

Erhitzt man Aloeemodin mit konz. Schwefelsäure, bringt einige Tropfen der Mischung in Wasser und übersättigt mit NH_3, so entsteht eine violette Färbung (Unterscheidung von Rheumemodin; vgl. S. 521) (OE., *Ar.* **237**, 700). Nachweis von Aloeemodin bezw. dessen Estern im Harn: TSCHIRCH, *Schweizer. Wochensch. f. Chemie u. Pharmazie* **37** [1899], 450.

4.5.2¹-Trimethoxy-2-methyl-anthrachinon, Aloeemodin-trimethyläther $C_{18}H_{16}O_5$ $= CH_3\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Aloeemodin und etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat und warmer wäßr. Kalilauge (OESTERLE, TISZA, *Ar.* **246**, 115). — Rotgelbe Nadeln (aus Essigsäure, Alkohol, Benzol oder Aceton). F: 163°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und Pyridin, schwerer in Äther, Alkohol, Methylalkohol und Essigester, sehr wenig in Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, in konz. Salpetersäure mit orangeroter Farbe.

x.x.x.x-Tetrachlor-4.5.2¹-trioxy-2-methyl-anthrachinon, Tetrachlor-aloeemodin $C_{15}H_6O_5Cl_4 = (O:)_2C_{15}H_3Cl_4(OH)_3$. *B.* Aus Tetrachlorbarbaloin oder Tetrachlorisobarbaloin (Syst. No. 4776) durch Na_2O_2 (LÉGER, *C. r.* **134**, 1112; *Bl.* [3] **27**, 753). — Orangerote, $1H_2O$ enthaltende Nadeln (aus $CH_3\cdot OH$). F: 228—231° (korr.). Schwer löslich.

Triacetat $C_{21}H_{12}O_8Cl_4 = C_{15}H_3O_2Cl_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Blaßgelbe Nadeln (aus Chloroform + Aceton). F: 270—271° (korr.) (L., *C. r.* **134**, 1112; *Bl.* [3] **27**, 754). — Sehr leicht verseifbar.

x.x.x.x-Tetrabrom-4.5.2¹-trioxy-2-methyl-anthrachinon, Tetrabrom-aloeemodin $C_{15}H_6O_5Br_4 = (O:)_2C_{15}H_3Br_4(OH)_3$. *B.* Aus Tetrabrombarbaloin durch Na_2O_2 (L., *C. r.* **134**, 1112; *Bl.* [3] **27**, 755). — Zinnoberrote Nadeln (aus $CH_3\cdot OH$). F: 264—266° (korr.).

1.3.6.8-Tetranitro-4.5.2¹-trioxy-2-methyl-anthrachinon, Tetranitro-aloeemodin, Aloetinsäure $C_{15}H_6O_{13}N_4 = (O:)_2C_{15}H_3(NO_2)_4(OH)_3$[1]). Die Zusammensetzung wurde schon von SCHUNCK (*A.* **65**, 235) nahezu richtig angegeben. Auffassung als nitriertes Aloeemodin: OESTERLE, *C.* **1906** II, 882. Die Konstitution ergibt sich aus dem Übergang in Chrysamminsäure (2.4.5.7-Tetranitro-1.8-dioxy-anthrachinon, S. 461). — *B.* Man übergießt Aloin mit der $3^1/_2$-fachen Menge konz. Salpetersäure, engt die Flüssigkeit, sobald die erste heftige Reaktion vorüber ist, auf dem Wasserbade, zum Schluß unter Zusatz neuer Mengen von konz. Salpetersäure, ein, versetzt den krystallinisch erstarrenden Rückstand mit Wasser und wäscht ihn mit Wasser aus (OESTERLE, *C.* **1906** II, 882; vgl. TILDEN, *Chem. N.* **25**, 244). — *Darst.* 1 Tl. Kap-Aloe (Syst. No. 4742) wird in einer Retorte mit 8 Tln. konz. Salpetersäure übergossen; sobald die heftige Einw. vorüber ist, destilliert man die Säure größtenteils ab und kocht den Rückstand mit 4 Tln. konz. Salpetersäure, bis ein starker, grüngelber Niederschlag entsteht. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtriert und verdampft den Niederschlag mit einer Lösung von Kaliumacetat im Wasserbade zur Trockne. Dem Rückstand entzieht man durch kaltes Wasser aloetinsaures Kalium, während chrysamminsaures und pikrinsaures Kalium ungelöst bleiben. Aus dem Kaliumsalze wird durch Bariumacetat aloetinsaures Barium bereitet und dieses mit verd. Salpetersäure zerlegt (FINCKH, *A.* **134**, 236; vgl. LIEBIG, *Ann. d. Physik* **13**, 206; SCHUNCK, *A.* **39**, 4, 24; MULDER, *J. pr.* [1] **48**, 9; *A.* **72**, 286). — Orangefarbenes Krystallpulver (aus Alkohol) (M.). Enthält über Schwefelsäure getrocknet $1H_2O$, das bei 130° entweicht (F.). Verpufft beim Erhitzen (F.). Wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in kochendem, mit purpurroter Farbe (L.); leicht löslich in Alkohol (F.). Kräftige Säure (M.; F.). — In wäßr. Ammoniak mit violetter Farbe löslich (M.). — Liefert beim Kochen mit Salpetersäure Chrysamminsäure und dann Pikrinsäure (F.). Liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eisessig ein Produkt, das durch Reduktion, Diazotierung und Verkochung mit Alkohol in Chrysazin übergeht (OESTERLE, RIAT, *Ar.* **247**, 416). Schwefelalkalien geben ein blaues Reduktionsprodukt (F., *A.* **134**, 240), welches durch Diazotierung und Verkochung der Diazoverbindung in Aloeemodin überführbar ist (OE., *C.* **1906** II, 882). — Schmeckt sehr bitter und kratzend (F.). — Die Salze der Alkalien und Erden sind in Wasser mit Purpurfarbe löslich; die übrigen Salze sind schwer löslich oder unlöslich (F.). — $Ag_2C_{15}H_4O_{13}N_4$. Schwarzrotes Pulver. Unlöslich in Wasser; explodiert beim Erhitzen (F.). — $BaC_{15}H_4O_{13}N_4$ (bei 120°) (M.; F.). Warzige Krusten. — Basisches Bleisalz (M.).

6. ***x.x.x-Trioxy-2-methyl-anthrachinon, Morindon***[2]) $C_{15}H_{10}O_5 = (O:)_2C_{15}H_7(OH)_3$. *V.* In der Wurzelrinde von Morinda umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **65**, 855, 867). — *B.* Entsteht aus dem Glykosid Morindin (Syst. No. 4776) durch trocknes Erhitzen

[1]) Der Beweis für diese Konstitution der Aloetinsäure wurde erst nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von LÉGER (*Journ. Pharm. et Chim.* [7] **4**, 245; **5**, 285; *A. ch.* [9] **6**, 361) erbracht.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] hat SIMONSEN (*Soc.* **113**, 768) gezeigt, daß im Morindon das 1.5.6- oder 1.7.8-Trioxy-2-methyl-anthrachinon vorliegt.

(ANDERSON, *J. pr.* [1] **47**, 435, 437; *A.* **71**, 221, 223; STEIN. *J. pr.* [1] **97**. 238; *Z.* **1866**, 342) oder durch längere Einw. von kalter konz. Schwefelsäure (A.; OESTERLE, TISZA, *Ar.* **245**, 539), am besten durch Kochen mit Mineralsäuren in alkoh.-wäßr. Lösung (ST.; THORPE, GREENALL, *Soc.* **51**, 56; TH., SMITH, *Soc.* **53**, 173; OE., TI.). — Rotbraunes, metallisch bronzeähnlich glänzendes Krystallpulver (aus 70 %igem Alkohol), zinnoberrote Nadeln (aus Toluol), orangerote Nadeln (durch Sublimation) (OE., TI.). F: 272° (OE., TI.), 271—272° (P., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Benzol, Xylol, Pyridin und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser (OE., TI.). Löslich in konz. Schwefelsäure, sowie in Alkalien und Ammoniak mit blauvioletter Farbe (A.; OE., TI.). Die alkal. Lösung wird auf Zusatz von K_2CO_3 rötlich und verblaßt langsam (OE., TI.). Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Stehen purpurrot, dann gelbrot (ST.). Spektroskopische Untersuchung der ammoniakalischen, alkoh. und schwefelsauren Lösung: TSCHIRCH, *Ar.* **245**, 549. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung schwarzgrün (ST.; OE., TI.). Färbt gebeizte Zeuge (A.; OE., TI.). — Morindon liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure (ST.), sowie bei Einw. von alkal. $KMnO_4$-Lösung (TH., SM.) Oxalsäure. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht 2-Methyl-anthracen (Bd. V, S. 674) (P., H., *Soc.* **65**, 856; vgl. FISCHER, FALCO, GROSS, *J. pr.* [2] **83**, 209). Wird durch schmelzendes KOH in einen den Nigrinen analogen Körper überführt (OE., TI.).

x.x.x-Trimethoxy-2-methyl-anthrachinon, Morindontrimethyläther $C_{18}H_{16}O_5 = (O:)_2C_{15}H_7(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von Dimethylsulfat auf eine alkal. Morindonlösung (OESTERLE, TISZA, *Ar.* **245**, 551). — Goldgelbes Krystallpulver (aus Essigester). F: 229°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, Xylol, Eisessig, schwer in Petroläther, sehr wenig in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser.

x.x.x-Triacetoxy-2-methyl-anthrachinon, Morindontriacetat $C_{21}H_{16}O_8 = (O:)_2C_{15}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 222° (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **65**, 856; OESTERLE, TISZA, *Ar.* **245**, 551). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Xylol und Eisessig, unlöslich in Petroläther und Wasser (OE., T.).

7. ***5.6.7-Trioxy-1-methyl-anthrachinon, 5-Methyl-anthragallol*** oder ***6.7.8-Trioxy-2-methyl-anthrachinon, 7-Methyl-anthragallol*** $C_{15}H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Neben einem Isomeren (s. u.) beim Erhitzen von Gallussäure mit m-Toluylsäure und konz. Schwefelsäure auf 130° (CAHN, *B.* **19**, 2336; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, CAHN, *A.* **240**, 284). — F: 312—313°.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$. F: 188—190° (C.; L., v. K., C.).

8. ***6.7.8-Trioxy-2-methyl-anthrachinon, 7-Methyl-anthragallol*** oder ***5.6.7-Trioxy-1-methyl-anthrachinon, 5-Methyl-anthragallol*** $C_{15}H_{10}O_5 = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$. *B.* Neben einem Isomeren (s. o.) beim Erhitzen von Gallussäure mit m-Toluylsäure und konz. Schwefelsäure auf 130° (CAHN, *B.* **19**, 2336; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, CAHN, *A.* **240**, 284). — F: 235—240°.

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H(CO)_2C_6H_3\cdot CH_3$. F: 217—218° (C.; L., v. K., C.).

9. ***x.x.x-Trioxy-x-methyl-anthrachinon, Isoemodin, Rhabarberon*** [1]) $C_{15}H_{10}O_5 = (O:)_2C_{15}H_7(OH)_3$. *V.* In der offizinellen Rhabarberwurzel (Rhizoma Rhei); findet sich beim Extrahieren mit Äther in den späteren Extrakten und geht beim Schütteln mit Sodalösung in diese über (HESSE, *A.* **309**, 42). In den Rhizomen von kultiviertem Rheum palmatum, in Rhizomen und Wurzeln von kultiviertem Rheum officinale Baillon (TSCHIRCH, EIJKEN, *Schweizer. Wochensch. f. Chemie u. Pharmazie* **42**, 551, 553; *C.* **1905** II, 144). Scheint auch im Wurzelstock von Rheum Rhaponticum vorzukommen (HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 350; vgl. TSCH., CRISTOFOLETTI, *Ar.* **243**, 451; TSCH., EDNER, *Ar.* **245**, 140). Kommt frei und als Glykosid gebunden vor (TSCH., EIJ.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol), orangegelbe Nadeln (aus Toluol); sublimiert in federartigen Krystallen. F: 212° (H.; TSCH., EIJ.). Unlöslich in Wasser (H.), löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, in Toluol leichter als das Emodin löslich (TSCH., EIJ.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung dunkelbraunrot (H.; TSCH., EIJ.). Löslich in kohlensauren Alkalien mit purpurroter Farbe (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure nach ZEISEL Rhabarberhydranthron (S. 437) (H.).

10. ***x.x.x-Trioxy-x-methyl-anthrachinon, Sennaisoemodin*** $C_{15}H_{10}O_5 = (O:)_2C_{15}H_7(OH)_3$. Zur Konstitution vgl. OESTERLE, TISZA, *Ar.* **245**, 547. — *V.* In Sennesblättern (TSCHIRCH, HIEPE, *Ar.* **238**, 437). — Hellgelb, amorph. Löslich in Petroläther (im Gegensatz zum Aloemodin) (TSCH., H.).

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben TUTIN, CLEWER (*Soc.* **99**, 948, 955) die Identität von Isoemodin (Rhabarberon) mit Aloeemodin (S. 524) dargetan.

11. ***x.x.x-Trioxy-x-methyl-anthrachinon, Nataloemodin***[1]) $C_{15}H_{10}O_5$ = $(O:)_2C_{15}H_7(OH)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Nataloemodin-monomethyläther mit bei 0° gesättigter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 170—180° (LÉGER, *C. r.* **134**, 1113; **140**, 1465; *Bl.* [3] **27**, 758; **33**, 1058). — Dunkelorangerote wasserhaltige Nadeln (aus Methylalkohol). Enthält 1 Mol. Krystallwasser. F: 214,5° (korr.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit johannisbeerroter, in alkal. Wasser mit kirschroter, durch überschüssiges Alkali in Violett übergehender Farbe.

Nataloemodin-monomethyläther $C_{16}H_{12}O_5$ = $(O:)_2C_{15}H_7(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Nataloin (Syst. No. 4776) oder Homonataloin (Syst. No. 4776) durch Erwärmen mit Na_2O_2 und etwas Natronlauge (LÉGER, *C. r.* **134**, 1112; **140**, 1464; *Bl.* [3] **27**, 756; **33**, 1055). — Orangerote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 238° (korr.). Sublimierbar. Leicht löslich in Toluol und Methylalkohol. In Alkalien mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich. — Wird durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170—180° in Nataloemodin (s. o.) verwandelt. Liefert beim 15—18-stdg. Erhitzen mit viel schmelzendem Kali auf nahezu 300° wenig 4-Oxy-isophthalsäure. Wird durch rauchende Salpetersäure glatt zu Oxalsäure verbrannt. Liefert durch 60-stdg. Erhitzen mit viel Brom auf 130° ein Pentabrom-Derivat (s. u.). Bildet ein Diacetat.

Nataloemodin-methyläther-diacetat $C_{20}H_{16}O_7$ = $(O:)_2C_{15}H_7(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von Nataloemodin-monomethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Druckrohr auf 130° (L., *C. r.* **140**, 1465; *Bl.* [3] **33**, 1058). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 169° (korr.). Löslich in Alkohol und Chloroform, sehr wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Nataloemodin-triacetat $C_{21}H_{16}O_8$ = $(O:)_2C_{15}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Nataloemodin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Druckrohr auf 130° (L., *C. r.* **140**, 1466; *Bl.* [3] **33**, 1059). — Citronengelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 203,7° (korr.). Schwer löslich in Methylalkohol selbst in der Siedehitze; fast unlöslich in Äther.

Pentabrom-nataloemodin-monomethyläther $C_{13}H_7O_5Br_5$ = $(O:)_2C_{15}H_2Br_5(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Durch 60-stdg. Erhitzen von Nataloemodin-monomethyläther mit viel Brom im Druckrohr auf 130° (L., *C. r.* **140**, 1465; *Bl.* [3] **33**, 1057). — Mahagonirote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 293—295° (korr.). Sehr wenig löslich in siedendem Methylalkohol, leichter in Eisessig und Toluol, unlöslich in konz. Schwefelsäure, löslich in verd. Alkalien mit kirschroter Farbe.

12. ***x.x.x-Trioxy-x-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_5$ = $(O:)_2C_{15}H_7(OH)_3$.

Monomethyläther $C_{16}H_{12}O_5$ = $(O:)_2C_{15}H_7(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. *V.* In der Wurzelrinde von Morinda umbellata (PERKIN, HUMMEL, *Soc.* **65**, 860). In der Wurzelrinde von Morinda citrifolia (OESTERLE, TISZA, *Ar.* **246**, 153). — Hellcitronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol + Aceton). F: 171—173° (P., H.), 172° (OE., TI.). Sublimiert in dicken, orangegelben Nadeln; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester, Aceton (OE., TI.). Löslich in Alkalien und konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe (OE., TI.). — $NH_4C_{16}H_{11}O_5$. Rote Nadeln. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol; verliert bei 140° alles NH_3 (P., H.).

Methyläther-diacetat $C_{20}H_{16}O_7$ = $(O:)_2C_{15}H_7(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Citronengelbe Nadeln (aus Methylalkohol oder Eisessig). F: 148° (P., H.; OE., Ti.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Essigester, etwas schwerer in Alkohol, Benzol, unlöslich in Petroläther (OE., TI.).

13. ***x.x.x-Trioxy-x-methyl-anthrachinon*** $C_{15}H_{10}O_5$ = $(O:)_2C_{15}H_7(OH)_3$.

Monomethyläther $C_{16}H_{12}O_5$ = $(O:)_2C_{15}H_7(OH)_2\cdot O\cdot CH_3$. Über eine Verbindung $C_{16}H_{12}O_5$ vom Schmelzpunkt 216°, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Bestandteilen des Holzes von Morinda citrifolia, Syst. No. 4865.

14. ***x.x.x-Trioxy-x-methyl-anthrachinon (?), Chrysaron*** $C_{15}H_{10}O_5$ = $(O:)_2C_{15}H_7(OH)_3$. *V.* In den Wurzeln von Rheum Rhaponticum L. (HESSE, *J. pr.* [2] **77**, 347). — *B.* Aus Glykochrysaron $C_{21}H_{20}O_{10}$ (Syst. No. 4776) durch Spaltung mit Alkohol und 5%iger Schwefelsäure (H., *J. pr.* [2] **77**, 341). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 165°. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) Chrysaranthranol (S. 437).

Triacetat $C_{21}H_{16}O_8$ = $(O:)_2C_{15}H_7(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Chrysaron mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (H., *J. pr.* [2] **77**, 347). — Blaßgelbe Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 165°.

---

[1]) Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] LÉGER, *C. r.* **158**, 185; *A. ch.* [9] **8**, 297.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_5$.

1. ***5.6-Dioxy-1-oxo-2-[2.4-dioxy-benzal]-hydrinden, 5.6-Dioxy-2-[2.4-dioxy-benzal]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C{:}CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

5.6-Dimethoxy-2-[2.4-dioxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{18}H_{16}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C{:}CH \cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Man löst 3 g 2.4-Dioxy-benzaldehyd (S. 241) und 4 g 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) (S. 290) in 20 ccm Eisessig und sättigt die Lösung unter Kühlung allmählich mit HCl (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1097). Man fügt 1,1 g Resorcin in wenig Alkohol zu einer Lösung von 0,3 g Natrium in Alkohol, setzt 2,4 g 5.6-Dimethoxy-2-chlormethylen-hydrindon-(1) (S. 296) hinzu, kocht $^1/_2$ Stde. und verdünnt mit Wasser (ENGELS, P., R., *Soc.* **93**, 1154). — Krystallwasserhaltige Schuppen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 240° (P., R.).

5.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methoxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{19}H_{18}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C{:}CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man kocht 5 g 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd (S. 242) und 5 g 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) mit 4 g KOH in Methylalkohol (P., R., *Soc.* **91**, 1098). — Blaßgelbe Prismen (aus Amylalkohol). Zersetzt sich langsam bei 240°; fast unlöslich in Alkohol. — Natriumamalgam reduziert zu 1-Oxy-5.6-dimethoxy-2-[2-oxy-4-methoxy-benzyl]-hydrinden (Bd. VI, S. 1191). — $KC_{19}H_{17}O_5$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). — $C_{19}H_{18}O_5 + HCl$. Karmesinrote Nadeln.

5.6-Dimethoxy-2-[2.4-dimethoxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{20}H_{20}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C{:}CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5.6-Dimethoxy-2-[2.4-dioxy-benzal]-hydrindon-(1) (s. o.) mit Methylsulfat in Gegenwart von KOH (P., R., *Soc.* **91**, 1101). Man fügt 2—3 Tropfen konz. wäßr. Kalilauge zu einer Lösung von 5 g 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd (S. 242) und 5 g 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) in 50 ccm Alkohol (P., R.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 189°. — Wird in Alkohol durch Natriumamalgam reduziert zum Tetramethyläther des 5.6-Dioxy-2-[2.4-dioxy-benzyl]-hydrindons-(1) (S. 505).

5.6-Dimethoxy-2-[4-methoxy-2-acetoxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{21}H_{20}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C{:}CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 5.6-Dimethoxy-2-[2-oxy-4-methoxy-benzal]-hydrindon-(1) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (P., R., *Soc.* **91**, 1099). — Blaßgelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Schwer löslich in Alkohol. — Addiert in Chloroformlösung Brom.

5.6-Dimethoxy-2-[2.4-diacetoxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{22}H_{20}O_7 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C{:}CH \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 5.6-Dimethoxy-2-[2.4-dioxy-benzal]-hydrindon-(1) beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (P., R., *Soc.* **91**, 1098). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°.

2. ***5.6-Dioxy-1-oxo-2-[3.4-dioxy-benzal]-hydrinden, 5.6-Dioxy-2-[3.4-dioxy-benzal]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C{:}CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

5.6-Dimethoxy-2-[3.4-dimethoxy-benzal]-hydrindon-(1) $C_{20}H_{20}O_5 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C{:}CH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrumaldehyd (S. 255) und 5.6-Dimethoxy-hydrindon-(1) in Alkohol durch wenig konz. wäßr. Kalilauge (P., R., *Soc.* **91**, 1102). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 193°.

3. ***6.7.8-Trioxy-1.3-dimethyl-anthrachinon, 6.8-Dimethyl-anthragallol*** $C_{16}H_{12}O_5 = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$. *B.* Neben Rufigallussäure durch 20-stdg. Erhitzen von 5 Tln. 2.4-Dimethyl-benzoesäure mit 3 Tln. Gallusäure und 40 Tln. konz. Schwefelsäure auf 70—120° (BIRUKOW, *B.* **20**, 871; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, B., *A.* **240**, 287). — Glänzende gelbrote Nädelchen (aus Aceton). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub ein Dimethylanthracen vom Schmelzpunkt 224°.

4 Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_5$.

1. ***Bis-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α.ε-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-α.δ-pentadien, Bis-[3.4-dioxy-benzal]-aceton*** $C_{17}H_{14}O_5 = [(HO)_2C_6H_3 \cdot CH{:}CH]_2CO$.

Bis-[3.4-dimethoxy-benzal]-aceton $C_{21}H_{22}O_5 = [(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH{:}CH]_2CO$. *B.* Aus Veratrumaldehyd (S. 255) und Aceton in Alkohol bei Gegenwart von NaOH (STOBBE, HAERTEL,

A. **370**, 104). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol + Chloroform). F: 84°. Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform: ST., H., *A.* **370**, 94, 100. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe; Absorptionsspektrum der Lösungen in verschiedenen Säuren: ST., H., *A.* **370**, 119. Addiert bei +15° 2 HCl zu einer blauschwarzen Verbindung, bei −75° 6 HCl (ST., H., *A.* **370**, 113). Hydrolyse der Verbindung des Ketons mit H_2SO_4, gelöst in Methylacetat, durch Wasser als Maß der Basizität: ST., H., *A.* **370**, 124. — Verbindung mit Dichloressigsäure $C_{21}H_{22}O_5 + C_2H_2O_2Cl_2$. Orangegelb. F: 87° (ST., H., *A.* **370**, 111). — Verbindung mit Trichloressigsäure $C_{21}H_{22}O_5 + C_2HO_2Cl_3$. Braun. F: 105° (ST., H., *A.* **370**, 111).

2. ***5.6.7-Trioxy-1.2.4-trimethyl-anthrachinon, 5.6.8-Trimethyl-anthragallol*** $C_{17}H_{14}O_5 = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H(CH_3)_3$. *B.* Durch 8-stdg. allmähliches Erhitzen von 3 Tln. 2.3.5-Trimethyl-benzoesäure (Syst. No. 943) mit 2 Tln. Gallussäure und 30 Tln. konz. Schwefelsäure; man erhitzt dann noch auf 120°, bis eine Probe der Lösung mit Wasser reichlich dunkelbraune Flocken, aber nach einigem Stehen keine 2.3.5-Trimethyl-benzoesäure mehr absetzt (WENDE, *B.* **20**, 867; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, W., *A.* **240**, 290). — Braune glänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 244°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Anthragallol. Die Lösung in Kali ist grün, die in verd. Ammoniak violett. — Beim Glühen mit Zinkstaub entstehen 1.2.4-Trimethyl-anthracen (Bd. V, S. 682) und flüssiges Trimethylanthracenhydrid (?).

5.6.7-Triacetoxy-1.2.4-trimethyl-anthrachinon $C_{23}H_{20}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H(CO)_2C_6H(CH_3)_3$. Hellgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 174° (WENDE, *B.* **20**, 868; L., v. K., W., *A.* **240**, 291).

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_5$.

1. 3-Oxy-1.2.9.10-tetraoxo-anthracen-tetrahydrid-(1.2.9.10), 3-Oxy-1.2-dioxo-1.2-dihydroanthrachinon $C_{14}H_6O_5$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Benzolring mit CO—C(=C—CH=C·OH)—CO; CO—C—CO—CO)

2-Diazid des 3-Oxy-1.2.9.10-tetraoxo-anthracen-tetrahydrids-(1.2.9.10) $C_{14}H_6O_4N_2$ (s. nebenstehende Formel) s. Anhydro-[1.3-dioxy-2-diazo-anthrachinon-(9.10)], Syst. No. 2200.

(Formel: CO—C—CO—C(N_2); CO—C—CH=C·OH)

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{12}O_5$.

1. ***3-Oxy-2-[2.3.4-trioxy-benzoyl]-naphthalin, [2.3.4-Trioxy-phenyl]-[3-oxy-naphthyl-(2)]-keton*** $C_{17}H_{12}O_5 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthalin-carbonsäure-(2) mit Pyrogallol und $ZnCl_2$ auf 145°, bis die Schmelze fest wird (NOELTING, MEYER, *B.* **30**, 2594). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig), kleine gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol oder Aceton). F: 288—289°. Leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol, unlöslich in Ligroin, Benzol und Äther.

2. ***1-Oxy-2-[3.4.5-trioxy-benzoyl]-naphthalin, [3.4.5-Trioxy-phenyl]-[1-oxy-naphthyl-(2)]-keton*** oder ***4-Oxy-1-[3.4.5-trioxy-benzoyl]-naphthalin, [3.4.5-Trioxy-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-keton*** $C_{17}H_{12}O_5 = (HO)_3\cdot C_6H_2\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Gallussäure, α-Naphthol und $ZnCl_2$ auf 145° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 313; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 50450, 50451; *Frdl.* **2**, 483). — Grüngelbe Prismen oder Nadeln mit 1 Mol. Wasser (aus Alkohol). Schmilzt nach vorhergehender Bräunung bei 246°; unlöslich in Benzol und Ligroin, kaum löslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot, in Alkalien gelbrot (G., E.). — Wird von konz. Schwefelsäure in Gallussäure und α-Naphthol zerlegt (G., E.). Brom in Eisessig liefert eine bei 293° (korr.) schmelzende Verbindung $C_{34}H_{16}O_9Br_6$ (G., E.). — $NaC_{17}H_{11}O_5$. Braune Nadeln (G., E.). — $KC_{17}H_{11}O_5$. Braunes Pulver (G., E.).

Tetraacetat $C_{25}H_{20}O_9 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_{10}H_6\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Farblose Nadeln (aus Alkohol) (HANTZSCH, *B.* **39**, 3097). F: 130° (H.), 129° (GRAEBE, EICHENGRÜN, *A.* **269**, 314). Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol (G., E.).

3. **1.3-Bis-[3.4-dioxy-benzyliden]-cyclopentanon-(2), 1.3-Bis-[3.4-dioxy-benzal]-cyclopentanon-(2)** $C_{19}H_{16}O_5 = \begin{matrix} H_2C\cdot C[:CH\cdot C_6H_3(OH)_2] \\ H_2C\cdot C[:CH\cdot C_6H_3(OH)_2] \end{matrix} > CO$.

1.3-Bis-[4-oxy-3-methoxy-benzal]-cyclopentanon-(2) $C_{21}H_{20}O_5 = [CH_3\cdot O\cdot(HO)C_6H_3\cdot CH:]_2C_5H_4O$. *B.* Aus Vanillin und Cyclopentanon in alkoh. Lösung in Gegenwart von Alkalilauge (MENTZEL, *B.* **36**, 1503). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). F: 210°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

1.3-Bis-[3.4-dimethoxy-benzal]-cyclopentanon-(2) $C_{23}H_{24}O_5 = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:]_2C_5H_4O$. *B.* Aus Veratrumaldehyd und Cyclopentanon in Alkohol in Gegenwart von Natronlauge (STOBBE, HAERTEL, *A.* **370**, 105). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol und Chloroform). F: 195,5° (ST., H.). Löst sich in Chloroform mit citronengelber Farbe (ST., H., *A.* **370**, 102). Absorptionsspektrum der Lösung in Chloroform: ST., *A.* **370**, 94; ST., H., *A.* **370**, 102. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe; Absorptionsspektrum der Lösungen in verschiedenen Säuren: ST., H., *A.* **370**, 119. Addiert bei +15° 2 Mol.-Gew. HCl zu einer violettschwarzen Verbindung, bei —75° 4 Mol.-Gew. HCl (ST., H., *A.* **370**, 114). Basizität gegen starke Säuren: ST., H., *A.* **370**, 124.

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_5$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_5$.

1. ***Oxy-bisdiketohydrinden*** $C_{18}H_{10}O_5 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(OH)\cdot HC<^{CO}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylat auf in Alkohol aufgeschlämmtes Chlorbisdiketohydrinden (Bd. VII, S. 897) (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1171). — Körner oder mikroskopische Säulchen (aus Aceton + Ligroin). Färbt sich von 160° an dunkel und schmilzt bei ca. 171°. — Liefert bei der Reduktion mit HI und rotem Phosphor 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (S. 482) neben einer Verbindung $C_{18}H_{12}O_4$ [farblose Nadeln (aus Alkohol); F: 150°; in Alkalien beim Erwärmen mit rötlicher Farbe löslich].

Methoxy-bisdiketohydrinden $C_{19}H_{12}O_5 = C_6H_4<^{CO}_{CO}>C(O\cdot CH_3)\cdot HC<^{CO}_{CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf Chlorbisdiketohydrinden (Bd. VII, S. 897) (G., L., *B.* **31**, 1173). — Rhomboederähnliche Krystalle oder flache Säulen (aus Aceton + Ligroin). Beginnt sich bei ca. 140° zu bräunen, färbt sich dann immer dunkler braunrot und wird gegen 230° in eine tief dunkelrote Flüssigkeit verwandelt. In Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe löslich. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entstehen Bisdiketohydrinden und CH_3I. — $NaC_{19}H_{11}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$. Citronengelbe Krystalle. — $AgC_{19}H_{11}O_5$. Orangegelbe Nadeln oder Tafeln.

2. ***5.6(?).9-Trioxy-naphthacenchinon***[1] $C_{18}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure und Borsäure auf 1.5-Dioxy-2.6-bis-[2-carboxy-benzoyl]-naphthalin (BENTLEY, FRIEDL, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1592). — Orangefarbenes Pulver (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 360°. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in kalter Sodalösung sind kornblumenblau.

OH, HO, OH, CO, CO (?)

3. ***5(?).9.10-Trioxy-naphthacenchinon***[1] $C_{18}H_{10}O_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 9-Oxy-10-amino-naphthacenchinon mit 1 Tl. Borsäure und 3 Tln. rauchender Schwefelsäure von 60% Anhydridgehalt auf 180—185° und schmilzt die erhaltene Sulfonsäure mit $3\frac{1}{2}$ Tln. KOH bei 200—250° (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 417). — Tiefbraune Krystalle mit grünem Reflex (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (BE., F., TH., W.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, *Soc.* **91**, 428.

OH, CO, CO, OH OH (?)

4. ***9.10.x-Trioxy-naphthacenchinon***[1] $C_{18}H_{10}O_5 = C_{18}H_7(:O)_2(OH)_3$. *B.* Durch 5—6-stdg. Erhitzen von 9.10-Dioxy-naphthacenchinon-sulfonsäure-(2) mit Ätzkali und etwas

[1]) Bezifferung des Naphthacenchinons s. Bd. VII, S. 826.

Wasser auf 160—170°, bis die wäßr. Lösung der Schmelze rubinrot erscheint (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 725). — Kaffeebraune, grün schimmernde Blättchen (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; die Lösung in Alkalilaugen ist rubinrot, in konz. Schwefelsäure violettrot.

5. ***9.10.x-Trioxy-naphthacenchinon***[1] $C_{18}H_{10}O_5 = C_{18}H_7(:O)_2(OH)_3$. *B.* Durch Erwärmen von Naphthacendichinon (Bd. VII, S. 900) mit der 10-fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 727). — Violette, grünlich glänzende Nädelchen (aus Nitrobenzol). F: 300°. Die Lösung in Alkalien ist blauviolett.

6. ***9.x.x-Trioxy-naphthacenchinon***[1] $C_{18}H_{10}O_5 = C_{18}H_7(:O)_2(OH)_3$. *B.* Durch Eintragen von $NaNO_2$ in eine konz. schwefelsaure Lösung des Dioxy-amino-naphthacenchinons (Syst. No. 1879) (DEICHLER, WEIZMANN, *B.* **36**, 2329). — Braune Nädelchen. Löst sich in KOH mit rotvioletter Farbe.

2. Oxy-methyl-bisdiketohydrinden $C_{19}H_{12}O_5 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(OH)\cdot(CH_3)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$.

Methoxy-methyl-bisdiketohydrinden $C_{20}H_{14}O_5 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C(O\cdot CH_3)\cdot(CH_3)C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz des Methoxy-bisdiketohydrindens (S. 530) 8 Stdn. mit CH_3I auf 100° und weitere 3 Stdn. auf 130° (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1174). — Nadeln oder Tafeln (aus viel Alkohol). F: 214—216°.

3. 2.4.6-Trioxy-1.3-dibenzoyl-benzol, 2.4-Dibenzoyl-phloroglucin $C_{20}H_{14}O_5 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_6H(OH)_3$.

Trimethyläther $C_{23}H_{20}O_5 = (C_6H_5\cdot CO)_2C_6H(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erwärmen von 3 g Phloroglucin-trimethyläther mit 9 g Benzoylchlorid, 5 g $ZnCl_2$ und 50 ccm Benzol (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 1499). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{23}H_{20}O_5$.

1. ***2.4.5-Trioxy-1-diphenacylmethyl-benzol, a.ε-Dioxo-a.ε-diphenyl-γ-[2.4.5-trioxy-phenyl]-pentan*** $C_{23}H_{20}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2CH\cdot C_6H_2(OH)_3$.

Trimethyläther $C_{26}H_{26}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch $^1/_4$-stdg. Erwärmen von 2 g Asarylaldehyd (S. 389) und 2,5 g Acetophenon in 20 g Alkohol mit 10 g 40%iger Natronlauge auf 60—65° (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1216). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 119—120°.

Dioxim des Trimethyläthers $C_{26}H_{28}O_5N_2 = [C_6H_5\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_2]_2CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. Nadeln. F: 167—168°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig (FABINYI, SZÉKI, *B.* **39**, 1216).

2. ***3.4.5-Trioxy-1-diphenacylmethyl-benzol, a.ε-Dioxo-a.ε-diphenyl-γ-[3.4.5-trioxy-phenyl]-pentan*** $C_{23}H_{20}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2CH\cdot C_6H_2(OH)_3$.

Trimethyläther $C_{26}H_{26}O_5 = (C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2)_2CH\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch $^1/_4$-stdg. Erwärmen von 1 g 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd und 1,5 g Acetophenon in 10 ccm Alkohol mit 2,5 ccm 33%iger Natronlauge auf 80° (MAUTHNER, *B.* **41**, 2533). — Krystalle (aus Benzol und Ligroin). F: 105—106°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in warmem Ligroin, unlöslich in Äther.

1) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-32}O_5$.

3.8-Dioxy-2-oxo-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-acenaphthen $C_{24}H_{16}O_5$, s. nebenstehende Formel.

OC—C$(C_6H_4\cdot OH)_2$
HO· [Naphthalinring] ·OH

[1] Bezifferung des Naphthacenchinons s. Bd. VII, S. 826.

Tetramethyläther $C_{28}H_{24}O_5 = (CH_3\cdot O)_2C_{10}H_4<\begin{matrix}CO\\ C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2\end{matrix}$. *B.* Aus 1.2-Dioxy-3.8-dimethoxy-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-acenaphthen (Bd. VI, S. 1207) mit siedendem Eisessig und konz. Salzsäure (BESCHKE, *A.* **369**, 198). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 177°.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_5$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{24}H_{14}O_5$.

1. ***2.4.6-Trioxy-1.3-bis-[inden-(1)-on-(3)-yl-(1)]-benzol, 2.4-Bis-[inden-(1)-on-(3)-yl-(1)]-phloroglucin, 2.4-Diindonyl-phloroglucin*** $C_{24}H_{14}O_5 = \left[C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ C\end{matrix}>CH\right]_2C_6H(OH)_3$.

2.4-Bis-[2-chlor-inden-(1)-on-(3)-yl-(1)]-phloroglucin $C_{24}H_{12}O_5Cl_2 = \left[C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ C\end{matrix}>CCl\right]_2C_6H(OH)_3$. Zur Konstitution vgl. LIEBERMANN, *B.* **32**, 921. — *B.* Aus Dichlorindon, Phloroglucin und Natriumäthylat in alkoh. Lösung (L., *B.* **32**, 266). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 241° (Zers.). Gibt mit Natriumalkoholat eine blaue Lösung.

Triacetat $C_{30}H_{18}O_8Cl_2 = (C_9H_4OCl)_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch ganz kurzes Kochen von 2.4-Bis-[2-chlor-inden-(1)-on-(3)-yl-(1)]-phloroglucin (s. o.) mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat (L., *B.* **32**, 922). — Gelbe Säulen (aus Eisessig). F: 203°. Schwer löslich.

2. ***9-Oxy-10.11.12-trioxo-9-[4-oxy-phenyl]-naphthacen-tetrahydrid-(9.10.11.12)***[1] $C_{24}H_{14}O_5$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: $C_6H_4\cdot OH$; C(OH), C, CO; CO, C, CO]

Monohydrat, 9.10.10-Trioxy-11.12-dioxo-9-[4-oxy-phenyl]-naphthacen-tetrahydrid-(9.10.11.12), 9.10.10-Trioxy-9-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-naphthacenchinon[1] $C_{24}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Lösen von 9.10-Dioxy-10-acetoxy-9-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-naphthacenchinon (s. u.) in verd. Alkalien, neben anderen Produkten (VOSWINCKEL, *B.* **42**, 460). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 190°. Nicht ganz unlöslich in heißem Benzol. Löst sich in kohlensauren Alkalien mit violetter, in kaustischen mit braunroter, in NH_3 mit blauvioletter, in Barytwasser mit kirschroter und in Kalkwasser mit reinblauer Farbe. Die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen stahlblau. — Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid und $ZnCl_2$ die Verbindung $C_{26}H_{18}O_7$ (s. u.).

[Strukturformel: $C_6H_4\cdot OH$; C(OH), C, CO; $C(OH)_2$, C, CO]

Verbindung $C_{26}H_{18}O_7$. *B.* Aus 9.10.10-Trioxy-9-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-naphthacenchinon (s. o.) beim Behandeln mit Acetanhydrid und $ZnCl_2$ (V., *B.* **42**, 461). — Farbloses Krystallpulver (aus siedendem Eisessig). F: 285°. Schwer löslich.

9.10-Dioxy-10-acetoxy-11.12-dioxo-9-[4-oxy-phenyl]-naphthacen-tetrahydrid-(9.10.11.12), 9.10-Dioxy-10-acetoxy-9-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-naphthacenchinon[1] $C_{26}H_{18}O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von Naphthacendichinon (Bd. VII, S. 900) mit Phenol und Eisessig in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (V., *B.* **42**, 458). — Hellgelbe Prismen (aus Nitrobenzol). F: 285°. So gut wie unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In verd. Alkalien mit braunvioletter Farbe löslich. Beim Ansäuern der alkal. Lösung erhält man 9.10.10-Trioxy-9-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-naphthacenchinon (s. o.) und die Verbindungen $C_{24}H_{18}O_7$ (S. 533) und $C_{24}H_{16}O_5$ (s. u.). Beim Kochen mit Acetanhydrid und $ZnCl_2$ erhält man 9.10.10-Triacetoxy-9-[4-acetoxy-phenyl]-9.10-dihydro-naphthacenchinon.

[Strukturformel: $C_6H_4\cdot OH$; C(OH), C, CO; C(OH), C, CO; $O\cdot CO\cdot CH_3$]

Verbindung $C_{24}H_{16}O_5$, vielleicht von nebenstehender Formel. *B.* Beim Lösen von 9.10-Dioxy-10-acetoxy-9-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-naphthacenchinon in verd. Alkalien, neben anderen Produkten (V., *B.* **42**, 463). — Orange Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174°. Löslich in Natrium-, Barium- und Calciumhydroxyd, sowie in Na_2CO_3 mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

[Strukturformel: $C_6H_4\cdot OH$, OH; C(OH); CO; OH]

[1]) Bezifferung des Naphthacens s. Bd. V, S. 718, die des Naphthacenchinons s. Bd. VII, S. 826.

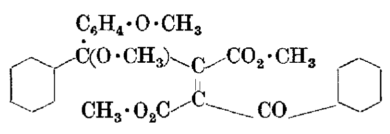
Besitzt schwach beizenfärbende Eigenschaften. — Liefert mit Acetanhydrid und $ZnCl_2$ die Verbindung $C_{26}H_{18}O_6$ (s. u.).

Verbindung $C_{26}H_{18}O_6$. *B.* Beim Behandeln der Verbindung $C_{24}H_{16}O_5$ (S. **532**) mit Acetanhydrid und $ZnCl_2$ (V., *B.* **42**, 464). — Hellgelbe Nädelchen (aus Benzol-Ligroin). F: 172°.

Verbindung $C_{24}H_{18}O_7$, vielleicht von nebenst. Formel. *B.* Beim Lösen von 9.10-Dioxy-10-acetoxy-9-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-naphthacenchinon in verd. Alkalien, neben anderen Produkten (V., *B.* **42**, 462). — Dunkelorange Flocken mit $^1/_2$ Mol. Wasser. Wird bei 80° wasserfrei und krystallinisch; schmilzt dann unscharf gegen 130°. Löslich in kohlensauren und kaustischen Alkalien sowie in alkal. Erden mit braunroter, in NH_3 mit tiefvioletter, in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid und $ZnCl_2$ die Verbindung $C_{26}H_{16}O_6$ (s. u.). Durch Erwärmen mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung erhält man die Verbindung $C_{28}H_{26}O_7$ (s. u.).

$C_6H_4 \cdot OH$; C(OH)—C—CO; HO_2C—C—$C(OH)_2$

Verbindung $C_{26}H_{16}O_6$ vielleicht von nebenst. Formel. *B.* Aus der Verbindung $C_{24}H_{18}O_7$ (s. o.) beim Kochen mit Acetanhydrid und $ZnCl_2$ (V., *B.* **42**, 462). — Goldgelbe Plättchen (aus siedendem Eisessig). F: 266°. Unlöslich in kalter Natronlauge; die grüne Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure bleibt beim gelinden Erwärmen bestehen.



Verbindung $C_{28}H_{26}O_7$ vielleicht von nebenstehender Formel. *B.* Durch Erwärmen der Verbindung $C_{24}H_{18}O_7$ (s. o.) in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (V., *B.* **42**, 463). — Täfelchen (aus stark verd. Alkohol). F: 124°. — Liefert ein krystallisierendes Phenylhydrazon.

$C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$; $C(O \cdot CH_3)$—C—$CO_2 \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot O_2C$—C—CO

9.10.10-Triacetoxy-11.12-dioxo-9-[4-acetoxy-phenyl]-naphthacen-tetrahydrid-(9.10.11.12), 9.10.10-Triacetoxy-9-[4-acetoxy-phenyl]-9.10-dihydro-naphthacenchinon[1]) $C_{32}H_{24}O_{10}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 9.10-Dioxy-10-acetoxy-9-[4-oxy-phenyl]-9.10-dihydro-naphthacenchinon mit Acetanhydrid und $ZnCl_2$ (V., *B.* **42**, 459). — Hellgelbe Kryställchen (aus siedendem Chloroform durch Ligroin). F: 283°. Schwer löslich in siedendem Chloroform, unlöslich in kalten kaustischen Alkalien. Die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen stahlblau.

$C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$; $C(O \cdot CO \cdot CH_3)$—C—CO; $C(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$—C—CO

n) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-40}O_5$.

β-Oxo-α.γ-bis-[9-oxy-10-oxo-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-propan, α.α'-Bis-[9-oxy-10-oxo-9.10-dihydro-phenanthryl-(9)]-aceton, Aceton-diphenanthrenchinon $C_{31}H_{22}O_5$ = C_6H_4—$C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot (HO)C$—$C_6H_4$ / C_6H_4—CO   OC—C_6H_4. *B.* Beim Versetzen einer kalten alkoh. Lösung von Acetonphenanthrenchinon (S. **355**) mit einigen Tropfen einer sehr verd. wäßr. Kalilauge (JAPP, MILLER, *B.* **17**, 2829; *Soc.* **47**, 19). — Krystalle (aus Benzol). F: 190° (Zers.). Sehr wenig löslich.

o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-44}O_5$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{38}H_{32}O_5$.

1. *α.η-Dioxo-α.η-diphenyl-γ.ε-bis-[2-oxy-phenyl]-δ-benzoyl-heptan, β.δ-Bis-[2-oxy-phenyl]-α.γ.ε-tribenzoyl-pentan* $C_{38}H_{32}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Diäthyläther $C_{42}H_{40}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylaldehydäthyläther in Alkohol mit Acetophenon in Gegenwart von konz. Natronlauge (v. KOSTANECKI, SCHNEIDER, *B.* **29**, 1893). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190—192°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

[1]) Bezifferung des Naphthacens s. Bd. V, S. 718, die der Naphthacenchinons s. Bd. VII, S. 826.

2. ***a.η-Dioxo-a.η-diphenyl-γ.ε-bis-[3-oxy-phenyl]-δ-benzoyl-heptan, β.δ-Bis-[3-oxy-phenyl]-a.γ.ε-tribenzoyl-pentan*** $C_{38}H_{32}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Diäthyläther $C_{42}H_{40}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Äthoxy-benzaldehyd in alkoh. Lösung mit Acetophenon in Gegenwart von konz. Natronlauge (v. K., SCH. *B.* **29**, *1894*). — Krystallkrusten (aus Benzol). F: 225°. Sehr wenig löslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe.

3. ***a.η-Dioxo-a.η-diphenyl-γ.ε-bis-[4-oxy-phenyl]-δ-benzoyl-heptan, β.δ-Bis-[4-oxy-phenyl]-a.γ.ε-tribenzoyl-pentan*** $C_{38}H_{32}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Diäthyläther $C_{42}H_{40}O_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Äthoxy-benzaldehyd in alkoh. Lösung mit Acetophenon in Gegenwart konz. Natronlauge (v. K., SCH., *B.* **29**, *1894*). — Krystalle (aus heißem Eisessig). F: 226—227°. Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe.

5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_6$.

1. **Cyclohexadien-(1.4)-tetrol-(1.2.4.5)-dion-(3.6), 2.3.5.6-Tetraoxy-benzochinon-(1.4), Tetraoxychinon** $C_6H_4O_6 = OC\!\left\langle\begin{matrix}C(OH):C(OH)\\C(OH):C(OH)\end{matrix}\right\rangle\!CO$. *B.* Das Natriumsalz scheidet sich bei nicht zu langem Leiten von Luft durch eine Lösung von Hexaoxybenzol in Soda ab; man zersetzt das Salz durch Kochen mit verd. Salzsäure (NIETZKI, BENCKISER, *B.* **18**, 507, 1837). Tetraoxychinon entsteht auch beim Stehen einer wäßr. oder alkoh. Lösung von Hexaoxybenzol an der Luft (LERCH, *A.* **124**, 25, 28). Man dampft 1 Tl. Inosit (Bd. VI, S. 1194) mit 4—5 Tln. konz. Salpetersäure (36° Bé) bis zur Trockne ein und erhitzt darauf erst mit Alkohol, dann mit Wasser (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **12**, 112; vgl. *C. r.* **104**, 298; *Bl.* [2] **47**, 294). — Blauschwarze, in durchfallendem Licht gelbe Krystalle. Unschmelzbar (N., B., *B.* **18**, 1837). Schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, sehr leicht in Alkohol und in heißem Wasser (L.; N., B., *B.* **18**, 1837). — Tetraoxychinon ist eine starke zweibasische Säure; es liefert mit Leichtigkeit beständige Salze vom Typus $C_6O_2(OH)_2(OMe)_2$; läßt man jedoch mehr als 2 Mol.-Gew. alkoh. Kalilauge auf Tetraoxychinon einwirken, so werden auch die beiden anderen Oxygruppen angegriffen und es entsteht infolge gleichzeitig einsetzender Luftoxydation rhodizonsaures Kalium (N., B., *B.* **18**, 1837), das dann beim Abdampfen an der Luft unter Einw. von überschüssigem Alkali in krokonsaures Kalium übergeht (N., B., *B.* **18**, 510, 1842). Tetraoxychinon wird durch Chlor oder Salpetersäure zu Trichinoyl (Bd. VII, S. 907) oxydiert (L.; N., B., *B.* **18**, 1842). Gibt bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure oder mit Jodwasserstoffsäure oder mit Schwefelwasserstoff Hexaoxybenzol (L.). Wird durch Erhitzen mit Acetylchlorid und Zink in Hexaacetoxybenzol umgewandelt (M., *Bl.* [2] **48**, 64; *A. ch.* [6] **12**, 116). Liefert mit Anilin eine Verbindung von Rhodizonanilid mit Anilin $(HO)_2C_6O_3{:}N \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH_2$ (s. Syst. No. 1604) (N., SCHMIDT, *B.* **21**, 1855). — $Na_2C_6H_2O_6$. Fast schwarze, metallgrün glänzende Nadeln. Löst sich schwer in Wasser mit dunkelgelber Farbe, kann aber aus Wasser nicht umkrystallisiert werden (N., B., *B.* **18**, 508). — $BaC_6H_2O_6$ (bei 100°). Dunkelroter Niederschlag. Löst sich weder in Essigsäure, noch in verd. Salzsäure (N., B., *B.* **18**, 508; M., *C. r.* **104**, 298; *A. ch.* [6] **12**, 114).

Diphenyläther $C_{18}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6O_2(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen des Tetraphenyläthers (S. 535) mit 25%iger Natronlauge (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 647). — Dunkelrötlichbraune Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 276°. Unlöslich in Äther, Benzol, CS_2 und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und in heißem $CHCl_3$, löslich in Eisessig.

Dimethylätherdiphenyläther $C_{20}H_{16}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_6O_2(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Stehen des Tetraphenyläthers mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung (J., G., *Am.* **17**, 650). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 171°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und CS_2, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform.

Diäthylätherdiphenyläther $C_{22}H_{20}O_6 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6O_2(O \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Wurde statt des Tetraphenyläthers erhalten durch Behandlung von Chloranilsäurediphenyläther (S. **380**) mit einer Lösung von Natrium und Phenol in absol. Alkohol (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**. 649). — Orangegelbe, seideglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 128° Leicht löslich in $CHCl_3$ und Alkohol, schwer in Äther und Eisessig.

Tetraphenyläther $C_{30}H_{20}O_6 = C_6O_2(O \cdot C_6H_5)_4$. *B.* Bei 20—30 Minuten langem Kochen von 10 g Chloranilsäurediphenyläther mit einem Gemisch aus 12 g Phenol, 4 g KOH und 150 ccm Wasser (JACKSON, GRINDLEY, *Am.* **17**, 646). Entsteht auch (in geringerer Ausbeute) aus Chloranilsäurediphenyläther und Natriumphenolat in Benzol oder aus Chloranil und Kaliumphenolat in Wasser (J., G.). — Rote Prismen (aus Benzol). F: 229—230°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, sehr wenig löslich in warmem Aceton, schwer in CS_2 und siedendem Eisessig. — Wird von Zinkstaub und Eisessig zu Tetraphenoxyhydrochinon (Bd. VI, S. **1199**) reduziert. Beständig gegen Säuren. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht der Diphenyläther (S. **534**), beim Stehen mit Natriummethylat der Dimethylätherdiphenyläther (S. **534**).

Diacetat $C_{10}H_8O_8 = (HO)_2C_6O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Tetraoxychinon oder dessen Natriumsalz und Acetylchlorid bei 100° im Druckrohr oder bei mehrtägigem Stehen (NIETZKI, KEHRMANN, *B.* **20**, 3152). — Gelbe Blättchen. F: 205°. Wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther. Löst sich in Carbonatlösungen mit rotvioletter Farbe. — Verbindet sich mit 3.4-Diamino-toluol.

2.3.5.6-Tetrakis-äthylthio-benzochinon-(1.4) $C_{14}H_{20}O_2S_4$ = $OC\langle{C(S \cdot C_2H_5):C(S \cdot C_2H_5) \atop C(S \cdot C_2H_5):C(S \cdot C_2H_5)}\rangle CO$. *B.* Durch Einw. von Natriumäthylmercaptid auf Chloranilsäurediphenyläther (GRINDLEY, SAMMIS, *Am.* **19**, 290) in Wasser (S., *Am. Soc.* **27**, 1126). — *Darst.* Man kocht Chloranil mit Wasser und versetzt das auf 20° abgekühlte Gemisch mit einer kalten wäßr.-alkoh. Lösung von Kaliumäthylmercaptid (S., *Am. Soc.* **27**, 1122). — Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91° (G., S.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Eisessig, CS_2, löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (G., S.). — Wird durch konz. Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxyden und Bildung einer roten Flüssigkeit gelöst (G., S.). Zinkstaub und Eisessig reduzieren leicht zu Tetrakis-äthylthio-hydrochinon (Bd. VI, S. 1199) (G., S.). Mit Bleiacetat und Natriumäthylat in Alkohol entsteht die Verbindung $(C_2H_5 \cdot S)_4C_6(O \cdot Pb \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ (Bd. VI, S. 1199), mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid die Verbindung $(C_2H_5 \cdot O)_2(C_2H_5S)_2C_6(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ (Syst. No. 902) (S.).

2. 2-Methyl-1.3.5-trimethylol-1.5-diäthylon-cyclohexen-(2)-on-(4)
$C_{14}H_{20}O_6 = OC\langle{C(CH_2 \cdot OH)=\!=\!=\!=C(CH_3) \atop C(CH_2 \cdot OH)(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2}\rangle C(CH_2 \cdot OH) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man kocht das bei der Kondensation von Acetylaceton mit 6 Mol. Formaldehyd nach dem Entfernen des 3.5-Dimethylol-3.5-diäthylon-heptandions-(2.6) (Bd. I, S. 933) erhaltene Rohprodukt mit Benzol aus (KNOEVENAGEL, *B.* **36**, 2175). — Nadeln. F: 122° (Zers.). Nimmt beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol Wasser auf und schmilzt dann unscharf bei 110°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Zersetzt sich schon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Wasser- und Formaldehyd-Abspaltung; ebensowenig beständig beim Behandeln mit verd. Alkalien oder Mineralsäuren. Beim Lösen in Eisessig entsteht 2-Methyl-1.5-dimethylol-1.5-diäthylon-cyclohexen-(2)-on-(4) (S. 491). Liefert bei der Behandlung mit Hydroxylamin Methylen-4.4′-bis-[3.5-dimethyl-isoxazol] ${N:C(CH_3) \atop O \cdot C(CH_3)}\rangle C \cdot CH_2 \cdot C\langle{C(CH_3):N \atop C(CH_3) \cdot O}$ (Syst. No. 4624).

b) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_6$.

Cyclohexendioltetron, Dioxydichinoyl, Rhodizonsäure $C_6H_2O_6$ = $OC\langle{CO\!-\!-\!-\!-CO \atop C(OH):C(OH)}\rangle CO$ bezw. $HO \cdot C\langle{CO \cdot CO \atop CO \cdot CO}\rangle C \cdot OH$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Luftoxydation von Kohlenoxydkalium $K_6C_6O_6$ (Bd. VI, S. 1199) beim Behandeln mit Wasser oder verd. Alkohol (HELLER, *A.* **24**, 35; **34**, 232; WILL, *A.* **118**, 189; LERCH, *A.* **124**, 33; NIETZKI, BENCKISER, *B.* **18**, 1838). Das Kaliumsalz bildet sich ferner durch Luftoxydation aus Tetraoxychinon (S. 534) bei Behandlung mit Kalilauge (L.; N., B., *B.* **18**,

1837). Rhodizonsäure entsteht beim Erwärmen von Trichinoyl (Bd. VII, S. 907) mit wäßr. schwefliger Säure auf 40—50° (N., B., *B.* **18**, 513). Bildet sich mit großer Leichtigkeit aus Trichinoyl durch Autoreduktion, unter gleichzeitiger Oxydation eines anderen Teiles von Trichinoyl zu CO_2; diese Reaktion findet statt beim Kochen von Trichinoyl mit Wasser (N., B., *B.* **18**, 1843) und auch sonst beim Stehen von Trichinoyl in wäßr.-alkoh. oder alkal. Lösung sowie in Gegenwart von Alkalisalzen oder Erdalkalisalzen (HENLE, *A.* **350**, 331, 332, 336, 342; vgl. N., B., *B.* **18**, 514). — Die freie Rhodizonsäure bildet farblose Krystalle, ist aber äußerst leicht zersetzlich (N., B., *B.* **18**, 1841). Elektrische Leitfähigkeit: COFFETTI, *G.* **30** II, 244. — Wird von Chlor oder Salpetersäure zu Trichinoyl oxydiert (L., *A.* **124**, 34; vgl. N., B., *B.* **18**, 513). Beim Abdampfen mit überschüssigem Alkali oder Alkalicarbonat an der Luft entsteht Krokonsäure (S. 488) (N., B., *B.* **18**, 1842). Die intensiv rotgelb gefärbte wäßr. Lösung eines rhodizonsauren Alkalisalzes wird durch überschüssige Kali- oder Natronlauge gelb gefärbt, durch Bildung des Krokonsäurehydrürs $C_5H_4O_5$ (S. 489) (N., *B.* **20**, 1618). Rhodizonsäure verbindet sich mit Anilin zu dem Salz $C_6H_2O_6 + 2C_6H_7N$ (N., A. W. SCHMIDT, *B.* **21**, 1855). Verbindet sich mit o-Phenylendiamin zu dem Azin $C_6H_4(N_2)C_6(:O)_2(OH)_2$ (Syst. No. 3637) (N., A. W. SCHMIDT, *B.* **21**, 1227); analog verläuft die Reaktion mit 3.4-Diaminotoluol (N., KEHRMANN, *B.* **20**, 323). Kondensiert sich mit 1 Mol. N-Phenyl-o-phenylendiamin zu Trioxy-aposafranon $C_{18}H_{12}O_4N_2$ (Syst. No. 3554), mit 2 Mol. zu der Verbindung $C_{30}H_{18}O_2N_4$ (Syst. No. 4080). — $Na_2C_6O_6$. Violette Nadeln (aus konz. wäßr. Lösungen); wandelt sich beim längeren Stehen in der Mutterlauge in cantharidenglänzende Oktaeder um (N., B., *B.* **18**, 1840). Löst sich ziemlich reichlich in Wasser mit orangegelber Farbe, wenig in Sodalösung, gar nicht in Alkohol (N., B., *B.* **18**, 513). — $K_2C_6O_6$. Graphitglänzende Nadeln. Schwer löslich in Wasser mit intensiv orangegelber Farbe (N., B., *B.* **18**, 1839). — Silbersalz. Rotviolett, krystallinisch (L.; N., B., *B.* **18**, 514). — $BaC_6O_6 + BaCl_2 + 4H_2O$. *B.* Durch Kochen von Trichinoyl mit konz. $BaCl_2$-Lösung, unter CO_2-Entwicklung (HENLE, *A.* **350**, 336). Rote Fällung. Wird durch Wasser allmählich zersetzt.

p-Diimid $C_6H_4O_4N_2 = (HO)_2C_6(:O)_2(:NH)_2$. *B.* Bei der Oxydation von salzsaurem 1.2.4.5-Tetraoxy-3.6-diamino-benzol durch Eisenchlorid (NIETZKI, *B.* **16**, 2094), $PtCl_4$, salpetrige Säure (N., BENCKISER, *B.* **18**, 503). — *Darst.* Man erwärmt 6-Nitro-1.2.4.5-tetraoxy-3-amino-benzol mit salzsaurer Zinnchlorürlösung unter Zusatz von etwas Zinn, versetzt die saure, 1.2.4.5-Tetraoxy-3.6-diamino-benzol enthaltende Lösung mit überschüssigem Zink, filtriert und fällt die durch Zink möglichst neutralisierte Lösung mit Eisenchlorid (N.). — Grünschillernde, fast schwarze Blättchen. Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (N.). Löst sich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien unter Zersetzung (N.). — Wird von mäßig konz. Salpetersäure in Trichinoyl umgewandelt (N., B.).

Monomethyläther-dioxim, Dinitrosoiretol $C_7H_6O_6N_2$ =

$HO\cdot N:C<\begin{matrix}CO\cdot C(:N\cdot OH)\\C(OH):C(O\cdot CH_3)\end{matrix}>CO$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Iretol (Bd. VI, S. 1154) mit 2 Mol.-Gew. $NaNO_2$ und Essigsäure (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2028). — $NaC_7H_5O_6N_2 + H_2O$. Rote Krystalle. Bei 106° hinterbleibt das Salz $NaC_7H_3O_5N_2$.

c) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-12}O_6$.

2.4.6-Trioxy-1¹.3¹.5¹-trioxo-1.3.5-triäthyl-benzol, 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin bezw. **1.3.5-Triäthylon-cyclohexantrion-(2.4.6), 2.4.6-Triketo-1.3.5-triacetyl-hexamethylen** $C_{12}H_{12}O_6 = (CH_3\cdot CO)_3C_6(OH)_3$ bezw. $OC<\begin{matrix}CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\\CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO\end{matrix}>CH\cdot CO\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phloroglucintriacetat mit Zinkchlorid bei 130° (HELLER, LANGKOPF, *B.* **42**, 2738). Aus Phloroglucin mit Essigsäureanhydrid und $ZnCl_2$ im Druckrohr oberhalb 150° (H., L.). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F: 156°. Kaum löslich in Ligroin, sonst meist leicht löslich. Die alkoh. Lösung wird von $FeCl_3$ intensiv blutrot gefärbt. Leicht löslich in Natronlauge und Sodalösung. — Wird durch längere Einw. von Alkali oder Erwärmung mit demselben sowie beim Erwärmen mit H_2SO_4 (2 Tle. H_2SO_4 + 1 Tl. Wasser) in Phloroglucin und Essigsäure zerlegt. Liefert ein Monoxim (S. 537). Gibt mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin 2.4.6-Triketo-1.3.5-triacetyl-1.3.5-tribenzoyl-hexamethylen (Bd. VII, S. 911). Mit Phenylhydrazin in Essigsäure entstehen die Verbindung $C_{18}H_{18}O_5N_2$ und zwei Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{24}H_{24}O_4N_4$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947). — Aus der alkoh. Lösung fällt Kupferacetat ein grünes Kupfersalz.

Monoxim $C_{12}H_{13}O_6N = OC\begin{smallmatrix}<CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO>\\ <CH(CO\cdot CH_3)\cdot CO>\end{smallmatrix}CH\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH_3$(?). *B.* Aus 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin in heißem Eisessig durch salzsaures Hydroxylamin und Kaliumacetat in Essigsäure (H., L., *B.* **42**, 2741). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol + Benzol). F: 187° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Benzol und CS_2; leicht löslich in kalter Sodalösung. Gibt mit $FeCl_3$ tiefdunkelrote Färbung. — Läßt sich durch Lösen in Eisessig + Essigsäureanhydrid und Sättigen mit Chlorwasserstoff unter Kühlung in 2.4.6-Triacetyl-phloroglucin zurückverwandeln.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_6$.

1. 1-Methyl-3-[3.4-dioxy-phenyl]-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5)

$$C_{17}H_{20}O_6 = H_2C\begin{smallmatrix}<CO\text{———————}CH(CO\cdot CH_3)>\\ <C(OH)(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)>\end{smallmatrix}CH\cdot C_6H_3(OH)_2.$$

1-Methyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-2.4-diäthylon-cyclohexanol-(1)-on-(5) („Vanillal-bis-acetylaceton") $C_{18}H_{22}O_6 = H_2C\begin{smallmatrix}<CO\text{——————}CH(CO\cdot CH_3)>\\ <C(OH)(CH_3)\cdot CH(CO\cdot CH_3)>\end{smallmatrix}CH\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 5 g Vanillin und 7 g Acetylaceton in alkoh. Lösung in Gegenwart von Diäthylamin bei 90° (Knoevenagel, Albert, *B.* **37**, 4481; vgl. Kn., A., *B.* **37**, 4479 Anm. 1). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170—171°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther und Wasser in der Kälte, schwer löslich in der Wärme. — Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin und verd. Alkohol bei 90° 1-Methyl-3-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-2.4-diäthylon-cyclohexen-(6)-oxim-(5).

2. Bis-[2-oxy-4.6-dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-methan

$C_{21}H_{28}O_6 = OC\begin{smallmatrix}<C(CH_3)_2\cdot C(OH)>\\ <C(CH_3)_2\text{——}CO>\end{smallmatrix}C\cdot CH_2\cdot C\begin{smallmatrix}<C(OH)\cdot C(CH_3)_2>\\ <CO\text{——}C(CH_3)_2>\end{smallmatrix}CO$ ist desmotrop mit Bis-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyl]-methan, Bd. VII, S. 908.

Bis-[2-methoxy-4.6-dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-methan $C_{23}H_{32}O_6 = CH_2\left[-C\begin{smallmatrix}<C(\cdot O\cdot CH_3)\cdot C(CH_3)_2>\\ <CO\text{——————}C(CH_3)_2>\end{smallmatrix}CO\right]_2$. *B.* Aus Bis-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyl]-methan (Bd. VII, S. 908) und Diazomethan in Äther (Herzig, Wenzel, Reismann, *M.* **26**, 1386). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 81°. — Gibt mit HI die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2503).

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C & —CO— & C & —CH_2— & C & —CO— & C(CH_3)_2\\ OC & —C(CH_3)_2— & \overset{\|}{C} & —O— & \overset{\|}{C} & —C(CH_3)_2— & CO\end{matrix}$$

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_6$.

1. 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenochinon-(4.4') $C_{12}H_8O_6$ =

$OC\begin{smallmatrix}<C(OH):CH>\\ <C(OH):CH>\end{smallmatrix}C{=}C\begin{smallmatrix}<CH:C(OH)>\\ <CH:C(OH)>\end{smallmatrix}CO$. *B.* Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung von 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1200) mit alkoh. Jodlösung (Liebermann, Burg, *B.* **9**, 1887 Anm.). — Blaue mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien mit blauer Farbe.

3.5.3'.5'-Tetramethoxy-diphenochinon-(4.4'), Cörulignon, Cedriret $C_{16}H_{16}O_6 = OC\begin{smallmatrix}<C(O\cdot CH_3):CH>\\ <C(O\cdot CH_3):CH>\end{smallmatrix}C{=}C\begin{smallmatrix}<CH:C(O\cdot CH_3)>\\ <CH:C(O\cdot CH_3)>\end{smallmatrix}CO$. Zur Konstitution vgl.: Herzig, Pollak, *M.* **25**, 504; Schlenk, *A.* **368**, 276. — *B. und Darst.* Beim Behandeln von Pyrogallol-1.3-dimethyläther (im Buchenholzteeröl vorkommend) (Bd. VI, S. 1081) mit Kaliumdichromat, Eisenchlorid, Chlor, Brom, Jod oder Salpetersäure (A. W. Hofmann, *B.* **11**, 335). Konnte daher von Liebermann (*A.* **169**, 232) durch Versetzen von roher Holzessigsäure mit $K_2Cr_2O_7$ erhalten werden. Ganz reines Cörulignon erhält man aus dem Rohprodukt durch Auskochen mit Wasser und darauf mit Eisessig, Reduktion mit Zinkstaub und 2—3%iger Salzsäure zu Hydrocörulignon (Bd. VI, S. 1200) und Rückoxydation des letzteren in alkoh. Lösung mit $FeCl_3$ (Liebermann, Flatau, *B.* **30**, 238). — Dunkelstahlblaue

Nadeln. Nicht unzersetzt flüchtig (L., *A.* **169**, 231). Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln, löslich in Phenol (L., *A.* **169**, 223). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv kornblumenblauer Farbe (REICHENBACH, *Berzelius' Jahresber.* **15**, 409; L., *A.* **169**, 223). — Wird von $FeCl_3$ sowie verd. $KMnO_4$ nicht angegriffen; das Endprodukt der Einw. von Salpetersäure ist Oxalsäure (L., *A.* **196**, 224, 225). Reduktionsmittel wie H_2S, Ammoniumsulfid, Natriumamalgam, Zinkstaub und Natronlauge, Zinkstaub und HCl (L., *A.* **169**, 224, 226) oder $NaHSO_3$ (L., CYBULSKI, *B.* **31**, 616 Anm.) bewirken Umwandlung in Hydrocörulignon (Bd. VI, S. 1200). Alkalien wirken schon bei gelindem Erwärmen zersetzend ein; mit konz. Kalilauge entsteht hierbei Hydrocörulignon (L., *A.* **169**, 224, 234). Cörulignon liefert beim Schütteln mit methylalkoholischer Salzsäure 2-Chlor-4.4'-dioxy-3.5.3'.5'-tetramethoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1201); bei Anwendung äthylalkoholischer Salzsäure erhält man die entsprechende Tetraäthoxy-Verbindung (L., C., *B.* **31**, 616, 617). Beim Kochen von Cörulignon mit wäßr. Bromwasserstoffsäure entsteht ein Gemisch gebromter Hydrocörulignone mit Hydrocörulignon, beim Aufkochen mit Methylalkohol und Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) bilden sich Hydrocörulignon und ein Gemisch von Mono- und Dibromhydrocörulignon (L., C., *B.* **31**, 619). Beim andauernden Kochen mit viel Eisessig bildet sich ein die Lösung tief braun färbendes Oxydationsprodukt neben Hydrocörulignon (L., CYBULSKI, *B.* **31**, 619). Verreibt man Cörulignon mit konz. Schwefelsäure, so geht unter Entwicklung von SO_2 die zunächst blaue Farbe der Lösung in Braun über, durch Wasser wird alsdann eine krystallinische Verbindung $C_{15}H_{14}O_6$ (L., *A.* **169**, 247) oder $C_{15}H_{16}O_6$ (FISCHER, *B.* **8**, 158) gefällt, die sich in Alkohol und in konz. Schwefelsäure mit brauner (L.), in Alkalien mit dunkelgrüner (FI.) Farbe löst. Bei weiterer Einw. von konz. Schwefelsäure scheint eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_6$ zu entstehen, die sich in konz. Schwefelsäure fuchsinrot löst (L., *A.* **169**, 248). Durch Erhitzen mit primären aromatischen Aminen entstehen blaue Farbstoffe, deren einfachster, aus Anilin entstehender „Lignonblau" (Syst. No. 1879) ist; sekundäre und tertiäre Amine wirken unter denselben Bedingungen nicht ein (L., FL., *B.* **30**, 235; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 94503; *Frdl.* **4**, 1059; *C.* **1898** I, 543).

3.5.3'.5'-Tetraäthoxy-diphenochinon-(4.4') $C_{20}H_{24}O_6$ = $OC<\begin{matrix}C(O\cdot C_2H_5):CH\\C(O\cdot C_2H_5):CH\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}CH:C(O\cdot C_2H_5)\\CH:C(O\cdot C_2H_5)\end{matrix}>CO$. *B.* Bei der Oxydation von Pyrogallol-1.3-diäthyläther mit Essigsäure und $K_2Cr_2O_7$ (HOFMANN, *B.* **11**, 801). — Goldgrünglänzende Prismen. Unlöslich in Äther. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe. — Geht bei der Reduktion in 4.4'-Dioxy-3.5.3'.5'-tetraäthoxy-diphenyl (Bd. VI, S. 1200) über. — Verbindung mit HNO_3 $C_{20}H_{24}O_6 + HNO_3$. *B.* Man versetzt eine äther. Lösung des Pyrogallol-1.3-diäthyläthers mit Salpetersäure, die mit nitrosen Gasen gesättigt wurde, und läßt stehen (WESELSKY, BENEDIKT, *M.* **2**, 215). Purpurfarbene, wahrscheinlich wasserhaltige Nadeln, die an der Luft dunkel und stahlblauglänzend werden. Löst sich in Wasser mit tiefbrauner Farbe; die Lösung scheidet aber sofort 3.5.3'.5'-Tetraäthoxy-diphenochinon-(4.4') aus.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_6$.

1. ***2.3.4.2'.4'-Pentaoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.3.4.2'.4'-Pentaoxy-α-oxo-ditan, [2.4-Dioxy-phenyl]-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 2.3.4.2'.4'-Pentaoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und β-Resorcylsäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Kondensationsmittels wie Schwefelsäure, Zinkchlorid oder Zinntetrachlorid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149, 50451; *Frdl.* **2**, 482, 483). — Gelbliche Nadeln. F: 168—170°.

2. ***2.3.4.3'.4'-Pentaoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.3.4.3'.4'-Pentaoxy-α-oxo-ditan, [3.4-Dioxy-phenyl]-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 2.3.4.3'.4'-Pentaoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Pyrogallol und Protocatechusäure mit $ZnCl_2$ auf 140—145° (Höchster Farbw., D. R. P. 72446; *Frdl.* **3**, 272; NOELTING, MEYER, *B.* **30**, 2591). — Hellgelbe Nadeln mit $2H_2O$ (aus siedendem Wasser). Wird bei 142—146° wasserfrei und schmilzt dann bei 192—193° (N., M.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in kaltem Äther, unlöslich in Benzol (N., M.). — Beim Erwärmen seiner orangefarbenen Lösung in konz. Schwefelsäure erfolgt Zerfall in die Komponenten bezw. Zersetzungsprodukte des Pyrogallols (N., M.). — Färbt mit Chrom gebeizte Baumwolle und Wolle gelb (H., F.).

3. ***2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-α-oxo-ditan, [3.4-Dioxy-phenyl]-[2.4.6-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-benzophenon, Maclurin,*** Moringerbsäure $C_{13}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. Stellungsbezeichnung in den von „Maclurin" abgeleiteten Namen s. in

nebenstehender Formel. — *V.* Im Gelbholz (Holz von Chlorophora tinctoria = Maclura tinctoria, Morus tinctoria) (WAGNER, *J. pr.* [1] **51**, 91; *J.* **1850**, 529). — *Darst.* Die Ablagerungen in der Mitte der Blöcke von Gelbholz bestehen größtenteils aus Maclurin; man braucht sie nur wiederholt aus Wasser umzukrystallisieren, zuletzt unter Zusatz von wenig Salzsäure (W., *J. pr.* [1] **51**, 91; *J.* **1850**, 529). Man kocht geraspeltes Gelbholz 2—3mal mit Wasser aus, dampft die Auszüge bis auf die Hälfte vom Gewicht des angewandten Holzes ein und läßt stehen; es scheiden sich Morin und Morinkalk aus; das Filtrat dampft man ein und läßt abkühlen, wobei ein Teil des Maclurins ausgeschieden wird; das Filtrat von Maclurin liefert auf Zusatz von Salzsäure eine weitere Menge (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* **127**, 352, 354). Man rührt die schlammigen Bodensätze, welche sich gelegentlich der Darstellung von Gelbholzextrakt im großen bilden, mit verd. Salzsäure an und krystallisiert dann wiederholt aus heißem Wasser um (BENEDIKT, *A.* **185**, 114). Zur Reinigung löst man Maclurin in Äther, schüttelt mit Tierkohle, verdampft den Äther und krystallisiert aus 50%iger Essigsäure und hierauf aus Wasser um (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **27**, 1628).

HO·(HO)C_6H_3—CO—C_6H_2(OH)$_2$·OH [Strukturformel: HO in 3′ und 4′; OH in 2, 4, 6]

Gelbliche Prismen (aus Wasser) von süßlich adstringierendem Geschmack (W., *J. pr.* [1] **51**, 92; *J.* **1850**, 530). Enthält 1 Mol. Krystallwasser und wird bei 130—140° wasserfrei (H., PF., *A.* **127**, 356; LÖWE, *Fr.* **14**, 125; C., S.). F: 200°; leicht löslich in Alkohol und Äther (W., *J. pr.* [1] **51**. 92; *J.* **1850**, 530); 1 Tl. Maclurin löst sich in 190 Tln. Wasser von 14° (BE.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösungen in Alkalien bräunen sich an der Luft; mit Ferrosulfatlösung erhält man einen grünschwarzen Niederschlag (W., *J. pr.* [1] **51**, 92; *J.* **1850**, 530). — Maclurin zersetzt sich oberhalb 270° unter Bildung von CO_2 und Brenzcatechin (W., *J. pr.* [1] **51**, 95; **52**, 449, 454; *J.* **1850**, 531; **1851**, 419). Beim Kochen von Maclurin mit Zink und Schwefelsäure entstehen Phloroglucin und Machromin $C_{14}H_{10}O_5$ (s. u.) (H., PF., *J. pr.* [1] **94**, 74; *J.* **1864**. 558). Beim Erhitzen mit Wasser und Natriumamalgam werden Phloroglucin und eine Verbindung $C_{14}H_{12}O_5$ (?) (s. u.) gebildet (H., PF., *J. pr.* [1] **94**, 77; *J.* **1864**, 559). Maclurin gibt mit 3 Mol. Brom in Wasser Tribrommaclurin (S. **541**) (BE.). Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge (H., PF., *A.* **127**, 357) oder beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 120° (BE.) glatt in Phloroglucin und Protocatechusäure. Die Lösung von Maclurin in konz. Schwefelsäure scheidet nach einigem Stehen ein rotes Produkt ab, das sich mit roter Farbe in Alkali löst und beim Kochen mit Kalilauge z. T. wieder in Maclurin übergeht (W., *J. pr.* [1] **51**, 92; **52**, 462; *J.* **1850**, 530; **1851**, 420). Einw. von heißer konz. Schwefelsäure auf Maclurin: HLASIWETZ, *A.* **143**, 308. — Maclurin wird durch Dimethylsulfat in heißer alkoh.-alkal. Lösung in Maclurinpentamethyläther übergeführt (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **39**, 4015). Beim Kochen von Maclurin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht 5.7-Diacetoxy-4-[3.4-diacetoxy-phenyl]-cumarin (siehe nebenstehende Formel) (C., S.. *B.* **27**, 1629; *B.* **28**, 1393).

[Strukturformel: $CH_3·CO·O$ ... $C·C_6H_3(O·CO·CH_3)_2$, C=CH, O—CO, $CH_3·CO·O·$]

Beim Behandeln von Maclurin mit Benzoldiazoniumsulfat und Natronlauge entsteht Bisbenzolazo-maclurin (Syst. No. 2137) (BEDFORD, PERKIN, *Soc.* **67**, 933). Maclurin wird durch Leimlösung und Albuminate gefällt, kann aber nicht zum Gerben benutzt werden (LÖWE, *Fr.* **14**, 127). — $PbC_{13}H_8O_6 + H_2O$. *B.* Durch Versetzen einer siedenden Maclurinlösung mit heißer verd. Bleizuckerlösung (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *A.* **127**, 356). Gelbe Blätter. — $Pb_5(C_{13}H_5O_6)_2 + 4 H_2O$. *B.* Durch Eingießen einer alkoh. Maclurinlösung in überschüssige alkoh. Bleizuckerlösung (LÖWE; vgl. BENEDIKT). Eigelber Niederschlag.

Verbindung $C_{14}H_{12}O_5$ (?). *B.* Man erhitzt eine Lösung von Maclurin in 10 Tln. Wasser mit Natriumamalgam, säuert die gelbe Lösung bei Luftabschluß mit verd. Schwefelsäure an und schüttelt mit Äther aus, verdampft den Äther, nimmt den Rückstand in Wasser auf und fällt die Verbindung $C_{14}H_{12}O_5$ mit Bleizucker; das Bleisalz zersetzt man in wäßr. Suspension mit Schwefelwasserstoff (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J. pr.* [1] **94**, 77; *J.* **1864**, 559). — Amorph. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine grasgrüne Färbung, die auf Zusatz von Soda in Rot übergeht. — Reduziert Silber- und alkal. Kupferlösung.

Machromin $C_{14}H_{10}O_5$. *Darst.* Man kocht eine nicht zu konz. Maclurinlösung mit Zink und Schwefelsäure, versetzt mit $^1/_3$ Vol. Alkohol und schüttelt mit Äther aus; den Äther verdunstet man, verdünnt den Rückstand mit Wasser und fällt mit Bleizucker. Den Bleiniederschlag zerlegt man in wäßr. Suspension durch H_2S, konzentriert die Lösung im Vakuum und krystallisiert das ausgeschiedene Machromin aus sehr verd. Alkohol um (HLASIWETZ, PFAUNDLER, *J. pr.* [1] **94**, 74; *J.* **1864**, 558). — Farblose flimmernde Kryställchen mit $3 H_2O$, die sich an der Luft blau färben. Das Krystallwasser entweicht bei 100—130°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Äther. — Reduziert alkal. Kupferlösung in der Wärme. Die heißbereitete wäßr. Lösung färbt sich an der Luft tief veilchen-

blau. In der sehr verd. alkoh. Lösung bewirkt Eisenchlorid eine violettrote, später königsblau werdende Färbung; dieses blaue Oxydationsprodukt wird durch Natriumamalgam (oder Zn und HCl) wieder zu Machromin reduziert.

3'.4'-Dioxy-2.4.6-trimethoxy-benzophenon, Maclurin-2.4.6-trimethyläther, Cotogenin $C_{16}H_{16}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Schmelzen von 5 g Methylprotocotoin (2.4.6-Trimethoxy-3'.4'-methylendioxy-benzophenon) (Syst. No. 2842) mit 20 g Kali (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **26**, 783). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 217°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Gibt mit $FeCl_3$ in alkoh. Lösung eine grüne Färbung, die auf Zusatz von Soda bordeauxrot wird.

Maclurin-x.x.x-trimethyläther (x.x.x = 2.4.3' oder 2.4.4' oder 2.6.3' oder 2.6.4'). $C_{16}H_{16}O_6 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei 6—8-stdg. Erhitzen von 5 g Protocotoin (2-Oxy-4.6-dimethoxy- oder 4-Oxy-2.6-dimethoxy-3'.4'-methylendioxy-benzophenon) (Syst. No. 2842) mit 10 g Kali und 10 ccm Methylalkohol auf 150° oder von 10 g Methylprotocotoin auf 130—140° mit 20 g Kali und 20 ccm Methylalkohol (C., S., *B.* **25**, 1131, 1136). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 154—154,5°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und verd. Essigsäure beim Erwärmen. Löst sich in Alkalien und wird daraus durch CO_2 gefällt.

Maclurin-2.4.6.3'- oder 2.4.6.4'-tetramethyläther $C_{17}H_{18}O_6 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Entsteht neben Maclurin-x.x.x-trimethyläther bei 6-stdg. Erhitzen von 10 g Methylprotocotoin mit 20 g Kali und 20 ccm Methylalkohol auf 130—140° (C., S., *B.* **25**, 1134). — Krusten (aus Alkohol). F: 180°. Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzophenon, Maclurinpentamethyläther $C_{18}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erwärmen von Veratroylchlorid mit Phloroglucintrimethyläther in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4023). Aus Maclurin und Dimethylsulfat in heißer alkoh.-alkal. Lösung (v. K., LAMPE, *B.* **39**, 4015). Aus Maclurin-x.x.x-trimethyläther mit Methyljodid und Kali in Methylalkohol bei 100° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **25**, 1132). — Blätter (aus Alkohol oder aus Benzol-Ligroin). F: 157° (C., S.), 156—157° (PERKIN, ROBINSON, *P. Ch. S.* No. 317). Löslich in Äther, warmem Alkohol und Eisessig (C., S.). — Wird durch Kochen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge zu 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzhydrol (Bd. VI, S. 1203) reduziert (v. K., L.). Zerfällt beim Erhitzen mit Kali in Phloroglucintrimethyläther und Protocatechusäure (C., S.). Beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung des Maclurinpentamethyläthers in Chloroform entsteht zunächst Brommaclurinpentamethyläther (s. u.); überschüssiges Brom bewirkt Spaltung in 6-Brom-3.4-dimethoxy-benzoesäure und Tribromphloroglucin-trimethyläther (C., S.).

Maclurin-2.4- oder 2.6-dimethyläther-3' oder 4'-äthyläther $C_{17}H_{18}O_6 = (HO)(C_2H_5\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 5 g Protocotoin mit 10 g KOH und 10 ccm Äthylalkohol auf 155° unter Druck (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **25**, 1137). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 150—151°.

Maclurin-2.4.6.3'- oder 2.4.6.4'-tetramethyläther-4' oder 3'-äthyläther $C_{19}H_{22}O_6 = (CH_3\cdot O)(C_2H_5\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von CH_3I und Kali auf Maclurin-2.4- oder 2.6-dimethyläther-3' oder 4'-äthyläther (C., S., *B.* **25**, 1138). — F: 162°.

Maclurin-2.4.6.3'- oder 2.4.6.4'-tetramethyläther-4' oder 3'-acetat $C_{19}H_{20}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Maclurin-2.4.6.3'- oder 2.4.6.4'-tetramethyläther mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Kaliumacetat (C., S., *B.* **25**, 1135). — F: 170°.

Maclurin-2.4.6-trimethyläther-3'.4'-diacetat, Cotogenindiacetat $C_{20}H_{20}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. Prismen. F: 120° (C., S., *B.* **26**, 783).

Maclurin-x.x.x-trimethyläther-diacetat (x.x.x = 2.4.3' oder 2.4.4' oder 2.6.3' oder 2.6.4') $C_{20}H_{20}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus Maclurin-x.x.x-trimethyläther (s. o.) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (C., S., *B.* **25**, 1131). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126—127°. Löslich in Alkohol, Äther, warmer Essigsäure, unlöslich in Wasser.

Maclurin-2.4- oder 2.6-dimethyläther-3' oder 4'-äthyläther-diacetat $C_{21}H_{22}O_8 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(C_2H_5\cdot O)C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. Tafeln. F: 118° (C., S., *B.* **25**, 1137).

x-Brom-2.4.6.3'.4'-pentamethoxy-benzophenon, x-Brom-maclurin-pentamethyläther $C_{18}H_{19}O_6Br = C_{13}H_4OBr(O\cdot CH_3)_5$. *B.* Durch Bromieren von Maclurinpentamethyläther in Chloroform (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **25**, 1132; PERKIN, ROBINSON, *P. Ch. S.* No. 317). — Prismen (aus Alkohol). F: 144° (C., S.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lösung 2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-benzhydrol (Bd. VI, S. 1203) (v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **40**, 4911).

x.x.x-Tribrom-2.4.6.3'.4'-pentaoxy-benzophenon, x.x.x-Tribrom-maclurin $C_{13}H_7O_6Br_3$. *B.* Durch Versetzen von 1 Mol.-Gew. von unter Wasser befindlichem Maclurin mit 3 Mol.-Gew. Brom (BENEDIKT, *A.* **185**, 117). — Mikroskopische Nadeln mit 1 H_2O (aus wäßr. Alkohol).

4. ***2.4.3'.4'.5'-Pentaoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.4.3'.4'.5'-Pentaoxy-α-oxo-ditan, [2.4-Dioxy-phenyl]-[3.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.3'.4'.5'-Pentaoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Gallussäure und Resorcin durch Erhitzen in Gegenwart eines Kondensationsmittels wie H_2SO_4, $ZnCl_2$ oder $SnCl_4$ (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; *Frdl.* **2**, 482). — Bräunliche Nadeln. Schmilzt oberhalb 200°. Färbt tonerdegebeizte Baumwolle grünlichgelb.

5. ***3.4.5.3'.4'-Pentaoxy-α-oxo-diphenylmethan, 3.4.5.3'.4'-Pentaoxy-α-oxo-ditan, [3.4-Dioxy-phenyl]-[3.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 3.4.5.3'.4'-Pentaoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Gallussäure und Brenzcatechin in Gegenwart von $ZnCl_2$ in geringer Menge (NOELTING, MEYER, *B.* **30**, 2591). — Gelbe Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Gibt 1 Mol. Wasser im Exsiccator, das zweite gegen 120° ab. Ist wasserfrei fast farblos. F: 266°. Leicht löslich in heißem Wasser, verd. Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in heißem, schwer in kaltem Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und liefert beim Erwärmen Protocatechusäure.

3.4.5.3'.5'-Pentamethoxy-benzophenon $C_{18}H_{20}O_3 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Trimethyläther-gallussäure-chlorid und Veratrol in CS_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4026; PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1664). — Hellachsfarbige Krystalle (aus Methylalkohol), Nädelchen (aus Alkohol). F: 118° (v. K., T.), 119° bis 120° (P., W.). Konz. Schwefelsäure löst gelb nach anfänglicher Orangefärbung (v. K., T.).

3.4.5.3'.5'-Pentamethoxy-benzophenonoxim $C_{18}H_{21}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:N\cdot OH)\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. Weiße Nadeln (aus Benzol). F: 143° (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1664).

6. ***1-[3.4.5-Trioxy-benzal]-cyclohexadien-(2.5)-diol-(3.5)-on-(4)***, Formopyrogallaurin $C_{13}H_{10}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot CH:C<\begin{matrix}CH:C(OH)\\CH:C(OH)\end{matrix}>CO$. *B.* Durch Lösen von Methylendipyrogallol (Bd. VI, S. 1202) in konz. Schwefelsäure (KAHL, *B.* **31**, 145). — Schwarzes, metallisch glänzendes Pulver. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, löslich in kohlensauren Alkalien mit braungrauer, in ätzenden Alkalien mit grüner Farbe, die bald in ein schmutziges Grau übergeht. — Färbt gechromte Wolle violett.

3. **[2-Oxy-4.6-dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyliden]-methan** $C_{21}H_{26}O_6 = OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot C(OH)\\C(CH_3)_2 — CO\end{matrix}>C\cdot CH:C<\begin{matrix}CO\cdot C(CH_3)_2\\CO\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CO$ ist desmotrop mit [2.4.6-Trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyl]-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyliden]-methan, Bd. VII, S. 909.

[2-Methoxy-4.6-dioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyliden]-methan $C_{22}H_{28}O_6 = OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot C(O\cdot CH_3)\\C(CH_3)_2 — CO\end{matrix}>C\cdot CH:C<\begin{matrix}CO\cdot C(CH_3)_2\\CO\cdot C(CH_3)_2\end{matrix}>CO$. *B.* Aus [2.4.6-Trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyl]-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyliden]-methan (Bd. VII, S. 909) und Diazomethan in Äther (HERZIG, WENZEL, REISMANN, *M.* **26**, 1376). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163—164°. — Mit konz. Schwefelsäure, sowie mit Natriumacetat und siedendem Essigsäureanhydrid wird die Verbindung $C_{21}H_{26}O_6$ zurückgebildet. Wird durch wäßr. Alkali und Methylalkohol erst verseift, dann in die Spaltprodukte von [2.4.6-Trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyl]-[2.4.6-trioxo-3.3.5.5-tetramethyl-cyclohexyliden]-methan übergeführt. Gibt mit salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriumbicarbonat oder Natriummethylat eine Verbindung vom Schmelzpunkt 182°.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_6$.

1. **Bis-[4-oxy-3.6-dioxo-cyclohexadien-(1.4)-yl-(1)], 4.4'-Dioxy-diphenyldichinon-(2.5.2'.5')** $C_{12}H_6O_6 = HO\cdot C<\begin{matrix}CO\cdot CH\\CH\cdot CO\end{matrix}>C\cdot C<\begin{matrix}CH\cdot CO\\CO\cdot CH\end{matrix}>C\cdot OH$.

Dimethyläther $C_{14}H_{10}O_6 = CH_3\cdot O\cdot C\begin{smallmatrix}CO\cdot CH\\CH\cdot CO\end{smallmatrix}C\cdot C\begin{smallmatrix}CH\cdot CO\\CO\cdot CH\end{smallmatrix}C\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxyhydrochinontrimethyläther in Eisessig mit 25%iger Salpetersäure bei 30° (SCHÜLER, *Ar.* **245**, 271, 281). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Beginnt bei 205° sich zu zersetzen und ist bei 240° völlig zersetzt, ohne geschmolzen zu sein. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkalien, sehr wenig in Alkohol, leicht in Essigester. — Gibt beim Kochen mit schwefliger Säure ein bei 179° schmelzendes Reduktionsprodukt.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{10}O_6$.

1. ***3.4.3'.4'-Tetraoxy-α.α'-dioxo-dibenzyl, Bis-[3.4-dioxy-phenyl]-diketon, 3.4.3'.4'-Tetraoxy-benzil*** $C_{14}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus der Verbindung $OC\langle O_2\rangle C_6H_3\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CO$ (Syst. No. 3012) durch Kochen mit Wasser oder bei Einw. von Alkali (BARGER, EWINS, *Soc.* **93**, 737). Man erhitzt die Verbindung $OC\langle O_2\rangle C_6H_3\cdot CO\cdot CCl_2\cdot C_6H_3\langle O_2\rangle CO$ (Syst. No. 3012) mit 0,3 g wasserfreier Oxalsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung und kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser (B., E.). — Gelbe Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 236°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Die Lösung in Alkali ist orangerot. — Beim Methylieren entsteht Veratril (s. u.).

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzil, Veratril $C_{18}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man löst 3.4.3'.4'-Tetraoxy-benzil in möglichst wenig Methylalkohol und fügt zweimal je 4 Mol.-Gew. Dimethylsulfat und Kaliumhydroxyd in 40%iger wäßr. Lösung hinzu (B., E., *Soc.* **93**, 738). Durch Einw. einer $NaNO_2$-Lösung auf 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzil-monoxim (s. u.) in Eisessig (FRITSCH, *A.* **329**, 53). Man kondensiert Veratrumaldehyd in alkoh. Lösung mit KCN und oxydiert das ölige Reaktionsprodukt mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung (F.). — Gelbe Nädelchen (aus Chloroform + Alkohol), gelbe Prismen (aus Alkohol-Benzol). F: 220° (B., E.), 219—220° (F.). Leicht löslich in Chloroform, weniger in Benzol und Aceton, wenig löslich in Alkohol und Äther (F.).

3.4.3'.4'-Tetramethoxy-benzil-monoxim $C_{18}H_{19}O_6N = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot C(:NOH)\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-desoxybenzoin in Benzol und Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat (FRITSCH, *A.* **329**, 52). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 149—150°. — Liefert beim Behandeln mit $NaNO_2$ in essigsaurer Lösung Veratril (s. o.).

2. ***5.6.5'.6'-Tetraoxy-3¹.3'¹-dioxo-3.3'-dimethyl-diphenyl, 5.6.5'.6'-Tetraoxy-diphenyl-dialdehyd-(3.3')***[1]) $C_{14}H_{10}O_6 = (HO)_2(OHC)\cdot C_6H_2\cdot C_6H_2(CHO)(OH)_2$.

5.5'-Dimethyläther, Dehydrodivanillin, Divanillin $C_{16}H_{14}O_6 = (HO)(CH_3\cdot O)(OHC)C_6H_2\cdot C_6H_2(CHO)(O\cdot CH_3)(OH)$[1]). *B.* Aus Vanillin durch Einw. von Licht auf die alkoh. Lösung (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **34**, 1540; *R. A. L.* [5] **10** I, 101). Diese Reaktion wird ausschließlich durch die blauvioletten Strahlen hervorgerufen (C., S., *B.* **35**, 3596; *R. A. L.* [5] **11** II, 149). Beim Kochen von Vanillin mit einer wäßr. Eisenchloridlösung (TIEMANN, *B.* **18**, 3493). Aus Vanillin durch die oxydierenden Fermente von Russula delica und Russula foetens, ebenso des Gummi arabicum (LERAT, *C.* **1904** I, 586). — Nadeln. F: 303—304° (T.), 305° (C., S., *B.* **34**, 1540; *R. A. L.* [5] **10** I, 101). Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in Natronlauge (T.). — Liefert beim Schmelzen mit Kali Tetraoxy-diphenyl-dicarbonsäure (Syst. No. 1203) (T.).

Tetramethyläther $C_{18}H_{18}O_6 = (CH_3\cdot O)_2(OHC)C_6H_2\cdot C_6H_2(CHO)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Dehydro-divanillin und Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat beim Erhitzen unter Rückfluß (TIEMANN, *B.* **18**, 3494). Aus Dehydro-divanillin in Natronlauge durch Dimethylsulfat (HÉRISSEY, DOBY, *C.* **1909** II, 1807). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138° (T.). Unlöslich in Wasser und Alkalien, löslich in Alkohol und Äther (T.). — Liefert bei der Oxydation mit siedender 2%iger $KMnO_4$-Lösung Tetramethoxy-diphenyl-dicarbonsäure (H., D.).

3. ***1.2.5.8.10- oder 1.4.5.6.10-Pentaoxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.2.5.8.10- oder 1.4.5.6.10-Pentaoxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.2.5.8.9.10-Hexaoxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_2\begin{smallmatrix}CO\\CH(OH)\end{smallmatrix}C_6H_2(OH)_2$ bezw. $(HO)_2C_6H_2\begin{Bmatrix}C(OH)\\C(OH)\end{Bmatrix}C_6H_2(OH)_2$, ***Leukoalizarinbordeaux.*** *B.* Durch Reduktion von Alizarinbordeaux (S. 549) mit Zinkstaub in saurer oder alkal. Lösung (BAYER & Co., D. R. P.

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von ELBS, LERCH (*J. pr.* [2] **93**, 3).

90722; *Frdl.* **4**, 324). — Bräunlichgelbe Kryställchen (aus Eisessig). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; die Lösung in Natronlauge ist braungelb (B. & Co., D. R. P. 90722). — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft, sowie beim Erhitzen in konz. Schwefelsäure wieder zu Alizarinbordeaux (B. & Co., D. R. P. 90722). Beim Erhitzen von Leukoalizarinbordeaux mit primären aromatischen Aminen und Borsäure in Gegenwart eines oxydierend wirkenden Stoffes, z. B. Alizarinbordeaux, entstehen grüne Farbstoffe (B. & Co., D. R. P. 91150; *Frdl.* **4**, 317).

4. ***1.4.5.8.10-Pentaoxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.4.5.8.10-Pentaoxy-anthron-(9)*** bezw. ***1.4.5.8.9.10-Hexaoxy-anthracen*** $C_{14}H_{10}O_6 = (HO)_2C_6H_2{<}\substack{CO\\CH(OH)}{>}C_6H_2(OH)_2$ bezw. $(HO)_2C_6H_2\left\{\substack{C(OH)\\C(OH)}\right\}C_6H_2(OH)_2$, ***Leuko-1.4.5.8-tetraoxy-anthrachinon.*** *B.* Durch Reduktion von 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ (Höchster Farbw., D. R. P. 205149; *C.* **1909** I, 477). Aus 4.8-Diamino-anthrarufin-dimethyläther (Syst. No. 1879) oder aus dem nicht näher beschriebenen 4.5-Diamino-chrysazin-dimethyläther durch Zinnchlorür und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 148792; *C.* **1904** I, 557). Durch längeres Kochen von 2.4.5.7-Tetranitro- oder 2.4.5.7-Tetramino-chrysazin mit Zinnchlorür und Salzsäure (H. F., D. R. P. 183332; *C.* **1907** II, 765; *Frdl.* **8**, 271). — Braune, metallisch glänzende Nadeln (aus heißem Chlorbenzol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun, beim Erhitzen blau; die Lösung in Natronlauge ist gelbbraun und wird an der Luft blau (H. F., D. R. P. 148792). — Geht beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniaklösung unter Druck in das Leuko-1.4-dioxy-5.8-diamino-anthrachinon (Syst. No 1879) über (H. F., D. R. P. 205149; *C.* **1909** I, 477). Beim Verschmelzen mit p-Toluidin entsteht ein blaue Nadeln bildendes Kondensationsprodukt (H. F., D. R. P. 148792).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_6$.

1. ***[2.4.6-Trioxy-phenyl]-[2.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4.6-Trioxy-ω-[2.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 2.4.2'.4'.6'-Pentaoxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-[2.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-2.4.4'.6'-tetramethoxy-chalkon[1]) $C_{19}H_{20}O_6 = (HO)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon, 2.4-Dimethoxy-benzaldehyd und NaOH in Alkohol (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **37**, 794). — Gelbe Nadeln (aus Benzol-Ligroin oder Alkohol). F: 152° (v. K., T.). Unlöslich in verd. Natronlauge; wird von konz. Schwefelsäure dunkelrot gefärbt und mit oranger Farbe gelöst (v. K., T.). — Geht durch längeres Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure zum Teil in 5.7.2'.4'-Tetramethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) über (v. K., LAMPE, T., *B.* **39**, 625). — Das Natriumsalz ist gelb, sehr wenig löslich (v. K., T.).

4.6-Dimethoxy-2-acetoxy-ω-[2.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2.4.4'.6'-Tetramethoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]) $C_{21}H_{22}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Hellgelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 118—119° (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **37**, 794).

2. ***[2.3.4-Trioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.3.4-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.3.4-Trioxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.3'.4'-Pentaoxy-chalkon***[1]) $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Oxy-3.4-dimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-3.4.3'.4'-tetramethoxy-chalkon[1]) $C_{19}H_{20}O_6 = (HO)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-3.4-dimethoxy-acetophenon und Veratrumaldehyd in heißer alkoh. Natronlauge (v. KOSTANECKI, RUDSE, *B.* **38**, 936). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb. Wird beim Kochen mit Alkohol und verd. Salzsäure in 7.8.3'.4'-Tetramethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) umgelagert.

3.4-Dimethoxy-2-acetoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-2'-acetoxy-chalkon[1]) $C_{21}H_{22}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119° (v. KOSTANECKI, RUDSE, *B.* **38**, 936).

3. ***[2.4.6-Trioxy-phenyl]-[3.4-dioxy-styryl]-keton, γ-Oxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-α-propylen, 2.4.6-Trioxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.4'.6'-Pentaoxy-chalkon***[1]), ***Eriodictyol*** $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *V.* In den Blättern von Eriodictyon californicum (E. glutinosum) (POWER, TUTIN, *Soc.* **91**, 888; *C.* **1907** II, 916). — *Darst.* Man behandelt

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

den alkoh. Auszug der Blätter von Eriodictyon mit Wasserdampf, gießt die Flüssigkeit vom abgeschiedenen Harz ab, engt ein und extrahiert sie mit Äther; den äther. Auszug extrahiert man mit Ammoniumcarbonatlösung, wodurch unkrystallisierbare Substanzen entfernt werden, und dann mit Natriumcarbonatlösung, worauf das Natriumsalz des Homoeriodictyols ausfällt, während das sodaalkalische Filtrat von diesem Eriodictyol enthält, das sich beim Ansäuern ausscheidet (T., CLEWER, *Soc.* **95**, 83). — Rehfarbene Tafeln. F: 267°. Schwer löslich in heißem Alkohol und Eisessig, sehr wenig in anderen organischen Lösungsmitteln und siedendem Wasser (P., T., *Soc.* **91**, 895). Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten; die Lösungen absorbieren Sauerstoff unter Braunfärbung (P., T., *Soc.* **91**, 895). — Liefert bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Kali 2.4.6-Trimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon und 2.6-Dioxy-4-methoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon (T., *Soc.* **97**, 2058). Zur Acetylierung vgl.: P., T., *Soc.* **91**, 895.

2.4.6-Trioxy-ω-[4-oxy-3-methoxy-benzal]-acetophenon, 4.2'.4'.6'-Tetraoxy-3-methoxy-chalkon[1], **Homoeriodictyol, Eriodictyonon** $C_{16}H_{14}O_6$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)$. Zur Konstitution vgl. POWER, TUTIN, *Soc.* **91**, 889; T., *Soc.* **97**, 2057. — *V.* In den Blättern von Eriodictyon californicum (E. glutinosum) (MOSSLER, *A.* **351**, 233; P., T., *Soc.* **91**, 891; *C.* **1907** II, 917). — *Darst.* des Natriumsalzes s. bei Eriodictyol; man zerlegt das Salz durch Essigsäure (P., T., *Soc.* **91**, 891). — Gelbe Tafeln (aus 70% Esssigsäure). F: 223° (P., T.). Mäßig löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Essigester, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Chloroform und Benzol (P., T.). Die alkoh. Lösung färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun (P., T.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und FEHLINGsche Lösung (M., *A.* **351**, 244). Gibt bei der trocknen Destillation Kreosol (M., *A.* **351**, 252). Nimmt 2 Atome Brom auf (M., *M.* **28**, 1030). Bei der Spaltung durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 120° wurden Brenzcatechin und Homobrenzcatechin erhalten (M., *M.* **28**, 1033). Homoeriodictyol wird beim Kochen mit wäßr. Kalilauge in *Phloroglucin und Ferulasäure gespalten* (P., T.). *Bei der Kalischmelze entsteht Protocatechusäure* (P., T.). Reagiert mit Hydroxylamin (M., *A.* **351**, 248; vgl. dagegen POWER, TUTIN, *Soc.* **91**, 894). Liefert bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali 2.4.6-Trimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon und 2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon (T., *Soc.* **97**, 2059). Gibt mit siedendem Acetanhydrid und Natriumacetat 2.4.6-Triacetoxy-ω-[3-methoxy-4-acetoxy-benzal]-acetophenon (S. 545) (M., *A.* **351**, 245). Schmeckt schwach süßlich (P., T.; vgl. M., *A.* **351**, 243). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser; zersetzt sich beim Erwärmen der alkal. Lösung sowie beim Umkrystallisieren (M., *A.* **351**, 241, 243).

2.4.6-Trioxy-ω-[3-oxy-4-methoxy-benzal]-acetophenon, 3.2'.4'.6'-Tetraoxy-4-methoxy-chalkon[1], **Hesperetin, Hesperitin** $C_{16}H_{14}O_6$ = $(HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, PHIPPS, *Soc.* **85**, 63; POWER, TUTIN, *Soc.* **91**, 890; TU., *Soc.* **97**, 2057. — *B.* Entsteht bei der Spaltung des Glykosids Hesperidin (Syst. No. 4776) durch Säuren (HOFFMANN, *B.* **9**, 687). — *Darst.* Man erhitzt 1 Tl. Hesperidin mit 5—6 Tln. eines 2% H_2SO_4 enthaltenden Gemisches aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol unter Druck auf 115—120°, verdünnt mit Wasser, löst den Niederschlag in Alkohol und schlägt Beimengungen durch Bleiacetat nieder, filtriert, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und fällt mit Wasser (TIEMANN, WILL, *B.* **14**, 951). — Weiße Blättchen oder flache Nadeln (TIE., W.). gelbe Tafeln (aus Essigester) (TU., *Soc.* **97**, 2060). F: 223° (H.), 224° (TU., *Soc.* **97**, 2060), 226° (PERKIN, *Soc.* **73**, 1032); schwärzt sich bei 224° und schmilzt bei 226° unter Zersetzung (TIE., W.). Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther, schwer in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Wasser (H.; TIE., W.). Löslich in Alkalien und daraus durch CO_2 fällbar (TIE., W.). Gibt mit Eisenchlorid eine tief braunrote Färbung (H.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 100° (H.) oder beim Kochen mit konz. Kalilauge (TIE., W.) in Phloroglucin und Isoferulasäure. Liefert bei der Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali 2.4.6-Trimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon und 2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon (TU., *Soc.* **97**, 2061). — Schmeckt intensiv süß (H.; PE.; vgl. TU., *Soc.* **97**, 2061). — Salze: PE., *Soc.* **73**, 1035, 1037. — $NaC_{16}H_{13}O_6 + C_{16}H_{14}O_6$. Gleicht dem Kaliumsalz. — $KC_{16}H_{13}O_6 + C_{16}H_{14}O_6$. Tafeln. Unlöslich in kaltem Wasser. — Verbindungen mit Alkaliacetaten: $2C_{16}H_{14}O_6 + NaC_2H_3O_2$. Farblose Nadeln. Gleicht dem folgenden Salz. — $2C_{16}H_{14}O_6 + KC_2H_3O_2$. Farblose Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser; durch heißes Wasser zersetzlich.

2.6-Dioxy-4-methoxy-ω-[3.4-dioxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.6'-Tetraoxy-4'-methoxy-chalkon[1] $C_{16}H_{14}O_6$ = $(CH_3\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Eriodictyol, $1^1/_2$ Mol.-Gew. Dimethylsulfat in absol. alkoh. Natriumäthylatlösung (TUTIN, *Soc.* **97**, 2059). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Schwer löslich in Alkohol.

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

2.6-Dioxy-4-methoxy-ω-[4-oxy-3-methoxy-benzal]-acetophenon, 4.2'.6'-Trioxy-3.4'-dimethoxy-chalkon[1] $C_{17}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)(HO)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(OH)(O\cdot CH_3)$. Zur Konstitution vgl. TUTIN, *Soc.* **97**, 2057. — *B.* Beim Erhitzen von Homoeriodictyolnatrium mit CH_3I in Methylalkohol (POWER, TUTIN, *Soc.* **91**, 895; T., *Soc.* **97**, 2060). — Gelbe Blättchen mit 1 H_2O (aus 90%igem Alkohol + Äther); auch gelbe Warzen (aus Alkohol). F (wasserhaltig): 80° (P., T.), (wasserfrei): 138—139° (P., T.), 142° (T.). — Liefert beim Kochen mit 30%iger Kalilauge Vanillin (T.).

Eriodictyol-dimethyläther, Homoeriodictyol-monomethyläther, Eriodictyonon-monomethyläther $C_{17}H_{16}O_6 = C_{15}H_7O(OH)_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Methylierung von Homoeriodictyol mit Diazomethan in Äther (MOSSLER, *M.* **28**, 1035). — Farblose Prismen (aus absol. Alkohol). F: 160°. Schwer löslich in Äther. Löslich in Ammoniak oder Lauge mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in Rot übergeht; beim Ansäuern wird eine harzige Substanz erhalten. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung intensiv rot. Reduziert ammoniakalische Silberlösung.

2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 2'-Oxy-3.4.4'.6'-tetramethoxy-chalkon[1] $C_{19}H_{20}O_6 = (HO)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-4.6-dimethoxy-acetophenon und Veratrumaldehyd in Gegenwart von NaOH (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **37**, 793). Beim Erhitzen von 2.4.6-Trimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon mit $AlCl_3$ (TUTIN, CATON, *Soc.* **97**, 2063, 2068). Aus Eriodictyol (TU., *Soc.* **97**, 2059), Homoeriodictyol (TU., *Soc.* **97**, 2060) und aus Hesperetin (TU., *Soc.* **97**, 2061) mit Dimethylsulfat und alkoh. Kalilauge. — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 154° (TU.; TU., C.), 157° (v. K., TA.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, löslich in Alkali (TU.). Wird durch konz. Schwefelsäure dunkelrot gefärbt und gibt eine rotorange Lösung (v. K., TA.). — Beim Kochen der alkoh. Lösung mit verd. Salzsäure entsteht 5.7.3'.4'-Tetramethoxy-4-oxo-flavan (O = 1) (v. K., LAMPE, TA., *B.* **37**, 1403).

Eriodictyol-tetramethyläther, Homoeriodictyol-trimethyläther, Eriodictyonon-trimethyläther $C_{19}H_{20}O_6 = C_{15}H_7O(OH)(O\cdot CH_3)_4$. *B.* Durch Einw. von Diazomethan in Äther auf Homoeriodictyol-monomethyläther (MOSSLER, *M.* **28**, 1035). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 162°. Unlöslich in Alkali. — Bei der Kalischmelze resultiert Protocatechusäure.

2.4.6-Trimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.4'.6'-Pentamethoxy-chalkon[1] $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Veratrumaldehyd und 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon in Äther beim Erhitzen mit feinverteiltem Natrium (TUTIN, CATON, *Soc.* **97**, 2063, 2067). Aus Eriodictyol (T., *Soc.* **97**, 2058), Homoeriodictyol (T., *Soc.* **97**, 2060) und aus Hesperetin (T., *Soc.* **97**, 2061) mit Dimethylsulfat und alkoh. Kali. — Blaßgelbe Prismen mit 1 Mol. Krystallalkohol (aus Alkohol). Schmilzt lufttrocken bei 85°, nach dem Entwässern bei 117,5°; Kp_{13}: 325° (T., C.). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig, schwer in Alkohol, CS_2, fast unlöslich in Äther, Petroläther (T., C.); unlöslich in Alkalien (T.). — Liefert beim Erhitzen mit $AlCl_3$ 2-Oxy-4.6-dimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon (T.).

2.4-Dimethoxy-6-acetoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzal]-acetophenon, 3.4.2'.4'-Tetramethoxy-6'-acetoxy-chalkon[1] $C_{21}H_{22}O_7 = (CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$. Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 107° (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **37**, 794).

4-Methoxy-2.6-diacetoxy-ω-[3.4-diacetoxy-benzal]-acetophenon, 4'-Methoxy-3.4.2'.6'-tetraacetoxy-chalkon[1] $C_{24}H_{22}O_{10} = (CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Farblose Nadeln. F: 159° (TUTIN, *Soc.* **97**, 2059).

2.4.6-Triacetoxy-ω-[4-methoxy-3-acetoxy-benzal]-acetophenon, 4-Methoxy-3.2'.4'.6'-tetraacetoxy-chalkon[1] $C_{24}H_{22}O_{10} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von Hesperetin mit Essigsäureanhydrid (PERKIN, *Soc.* **73**, 1034; TUTIN, *Soc.* **97**, 2061). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 127° (T.), 127—129° (P.).

2.4.6-Triacetoxy-ω-[3-methoxy-4-acetoxy-benzal]-acetophenon, 3-Methoxy-4.2'.4'.6'-tetraacetoxy-chalkon[1] $C_{24}H_{22}O_{10} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim 4-stdg. Kochen von 10 g Homoeriodictyol mit 10 g Essigsäureanhydrid und 1 g Natriumacetat (MOSSLER, *A.* **351**, 245; POWER, TUTIN, *Soc.* **91**, 893). — Gelbliche Nadeln (aus Essigester) (P., T.), farblose Prismen (aus Alkohol-Äther) (M.). F: 154° (P., T.), 158° (korr.) (M.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Alkalien (M.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (M.). Gibt mit Hydroxylamin ein Oxim (M.; vgl. dagegen P., T.).

---

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

2.4.6-Triacetoxy-ω-[3-methoxy-4-acetoxy-benzal]-acetophenon-oxim, Oxim des 3-Methoxy-4.2'.4'.6'-tetraacetoxy-chalkons[1] $C_{24}H_{23}O_{10}N = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CH:CH\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Aus 2.4.6-Triacetoxy-ω-[3-methoxy-4-acetoxy-benzal]-acetophenon und $NH_2\cdot OH$ in Alkohol (MOSSLER, *A.* **351**, 249; vgl. POWER, TUTIN, *Soc.* **91**, 891, 894). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182° (Verkohlung) (M.).

4. ***α.γ-Dioxo-α-[2-oxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.6.2'-Tetraoxy-dibenzoylmethan, 2.4.6-Trioxy-ω-[2-oxy-benzoyl]-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.4.6-Trimethoxy-2'-äthoxy-dibenzoylmethan, 2.4.6-Trimethoxy-ω-[2-äthoxy-benzoyl]-acetophenon $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Man erhitzt 7,7 g Äthyläthersalicylsäureäthylester mit 2,1 g 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon und 0,46 g Natrium auf 120°, bis alles Metall gelöst ist (v. KOSTANECKI, WEBEL, *B.* **34**, 1454). — Prismen (aus Alkohol). F: 112°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 5.7-Dimethoxy-2'-äthoxy-flavon (O = 1) bezw. 5.7.2'-Trioxy-flavon (O = 1).

5. ***α.γ-Dioxo-α-[3-oxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.6.3'-Tetraoxy-dibenzoylmethan, 2.4.6.-Trioxy-ω-[3-oxy-benzoyl]-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.4.6-Trimethoxy-3'-äthoxy-dibenzoylmethan, 2.4.6-Trimethoxy-ω-[3-äthoxy-benzoyl]-acetophenon $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 2 g 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon mit 12 g 3-Äthoxy-benzoesäure-äthylester und 0,5 g Natrium auf 100° (v. KOSTANECKI, STEUERMANN, *B.* **34**, 111). — Blättchen (aus Alkohol). F: 100—101°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung dunkelrot. — Beim Eintragen in Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entsteht 5.7-Dimethoxy-3'-äthoxy-flavon (O = 1), bei längerem Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure bildet sich 5.7.3'-Trioxy-flavon (O = 1).

6. ***α.γ-Dioxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.6.4'-Tetraoxy-dibenzoylmethan, 2.4.6-Trioxy-ω-[4-oxy-benzoyl]-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.4.6.4'-Tetramethoxy-dibenzoylmethan, 2.4.6-Trimethoxy-ω-[4-methoxy-benzoyl]-acetophenon $C_{19}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 3 g 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon mit 7 g Anissäureäthylester und 0,5 g Natrium auf 120°, bis alles Metall gelöst ist (CZAJKOWSKI, v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **33**, 1990; DILLER, v. K., *B.* **34**, 1450 Anm.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 107° (D., v. K.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung dunkelrot (Cz., v. K., T.). — Geht durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in 5.7.4'-Trimethoxy-flavon (O = 1) über (Cz., v. K., T.).

7. ***α.γ-Dioxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[3.4-dioxy-phenyl]-propan, 2.4.3'.4'-Tetraoxy-dibenzoylmethan*** $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.4.3'.4'-Tetramethoxy-dibenzoylmethan $C_{19}H_{20}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Veratrumsäureäthylester und Resacetophenondimethyläther in absol. Äther mit feinverteiltem Natrium (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1653). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol. Gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung.

3'-Methoxy-2.4.4'-triäthoxy-dibenzoylmethan $C_{22}H_{26}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen von 4 g Resacetophenondiäthyläther mit 4,5 g 3-Methoxy-4-äthoxy-benzoesäure-äthylester und 0,5 g Natrium (v. KOSTANECKI, RÓŻYCKI, *B.* **34**, 3725). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung grün. — Geht durch Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure in 7.3'.4'-Trioxy-flavon (O = 1) über.

8. ***α.γ-Dioxo-α-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[3.5-dioxy-phenyl]-propan, 2.4.3'.5'-Tetraoxy-dibenzoylmethan*** $C_{15}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

3'.5'-Dimethoxy-2.4-diäthoxy-dibenzoylmethan $C_{21}H_{24}O_6 = (C_2H_5\cdot O)_2C_6H_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch kurzes Erwärmen von 5 g Resacetophenon-diäthyläther mit 14 g 3.5-Dimethoxy-benzoesäure-äthylester und 1,4 g Natrium auf 130° (v. KOSTANECKI, WEINSTOCK, *B.* **35**. 2885). — Nadeln (aus viel Alkohol). F: 139,5°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung schmutzigrot. — Liefert durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure 7.3'5'-Trioxy-flavon (O = 1).

[1]) Bezifferung des Chalkons s. Bd. VII, S. 478.

4. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_6$.

1. ***α.γ-Dioxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[4.6-dioxy-2-methyl-phenyl]-propan, 4.6.3'.4'-Tetraoxy-2-methyl-dibenzoylmethan, 4.6-Dioxy-2-methyl-ω-[3.4-dioxy-benzoyl]-acetophenon*** $C_{16}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4.6.3'.4'-Tetramethoxy-2-methyl-dibenzoylmethan, 4.6-Dimethoxy-2-methyl-ω-[3.4-dimethoxy-benzoyl]-acetophenon $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch halbstündiges Erhitzen von Veratrumsäuremethylester und 4.6-Dimethoxy-2-methyl-acetophenon (S. 284) mit Natrium auf 130—140° (TAMBOR, *B.* **41**, 797). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 134°. Die alkoh. Lösung wird durch $FeCl_3$ blutrot. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) 7.3'.4'-Trioxy-5-methyl-flavon (O = 1).

2. ***α.γ-Dioxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.6-dioxy-4-methyl-phenyl]-propan, 2.6.3'.4'-Tetraoxy-4-methyl-dibenzoylmethan, 2.6-Dioxy-4-methyl-ω-[3.4-dioxy-benzoyl]-acetophenon*** $C_{16}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.6.3'.4'-Tetramethoxy-4-methyl-dibenzoylmethan, 2.6-Dimethoxy-4-methyl-ω-[3.4-dimethoxy-benzoyl]-acetophenon $C_{20}H_{22}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CH_3)\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 2.6-Dimethoxy-4-methyl-acetophenon und Veratrumsäuremethylester in Gegenwart von Natrium auf 130—140° (TAMBOR, *B.* **41**, 791). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 112°. Die Lösung in Alkohol wird durch $FeCl_3$ blutrot. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 2,0) entsteht 5.3'.4'-Trioxy-7-methyl-flavon (O = 1).

3. ***5.6.5'.6'-Tetraoxy-3¹.3'¹-dioxo-3.3'-diäthyl-diphenyl, 5.6.5'.6'-Tetraoxy-3.3'-diacetyl-diphenyl*** $C_{16}H_{14}O_6 = (HO)_2(CH_3\cdot CO)C_6H_2\cdot C_6H_2(CO\cdot CH_3)(OH)_2$.

5.5'-Dimethyläther, Dehydrodiacetovanillon, Diacetovanillon $C_{18}H_{18}O_6 = (HO)(CH_3\cdot O)(CH_3\cdot CO)C_6H_2\cdot C_6H_2(CO\cdot CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot OH$[1]. *B.* Beim Erwärmen von Acetovanillon (S. 272), gelöst in Wasser, mit $FeCl_3$ (TIEMANN, *B.* **24**, 2860; NEITZEL, *B.* **24**, 2868). — Krystallmasse. Schmilzt oberhalb 300° (N.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in Natronlauge (N.).

4. ***5.6-Dioxy-1-oxo-2-[2.4.α-trioxy-benzyl]-hydrinden, 5.6-Dioxy-2-[2.4.α-trioxy-benzyl]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}CH\cdot CH(OH)\cdot C_6H_3(OH)_2$ oder ***2.5.6-Trioxy-1-oxo-2-[2.4-dioxy-benzyl]-hydrinden, 2.5.6-Trioxy-2-[2.4-dioxy-benzyl]-hydrindon-(1)*** $C_{16}H_{14}O_6 = (HO)_2C_6H_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2-Brom-5.6-dimethoxy-2-[4.α-dimethoxy-2-acetoxy-benzyl]-hydrindon-(1) $C_{22}H_{23}O_7Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}CBr\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$ oder **2.5.6-Trimethoxy-2-[α-brom-4-methoxy-2-acetoxy-benzyl]-hydrindon-(1)** $C_{22}H_{23}O_7Br = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2{<}{}^{CH_2}_{CO}{>}C(O\cdot CH_3)\cdot CHBr\cdot C_6H_3(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Man bromiert in Chloroformlösung 5.6-Dimethoxy-2-[4-methoxy-2-acetoxy-benzal]-hydrindon-(1) und kocht das rote Reaktionsprodukt mit Methylalkohol (PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **91**, 1099). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 270°. Etwas löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, sonst sehr wenig löslich.

5. γ.ε-Dioxo-α.η-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-heptan $C_{19}H_{20}O_6 = [(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO]_2CH_2$.

γ.ε-Dioxo-α.η-bis-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-heptan, Curcumin-tetrahydrid $C_{21}H_{24}O_6 = [(HO)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO]_2CH_2$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Curcumin bei längerer Einw. von Natriumamalgam und verd. Alkohol (JACKSON, MENKE, *Am.* **4**, 360). — Bräunliches Pulver. F: ca. 100°. Unlöslich in Wasser, Ligroin, Benzol, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol und Eisessig. Löslich in Alkalien und Soda in der Wärme.

---

[1]) Vgl. die Anmerkung auf S. 542.

g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_6$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_6$.

Nur diejenigen Tetraoxy-anthrachinone sind technisch brauchbare Beizenfarbstoffe, die zwei Hydroxyle in der 1.2-Stellung (Alizarin-Stellung) enthalten; vgl. S. 439. — Abhängigkeit der Farbe von der Hydroxylstellung: v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515.

1. ***1.2.3.4-Tetraoxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_6 = C_6H_4(CO)_2C_6(OH)_4$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-alizarin mit konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 125579; *C.* **1901** II, 1188). Durch Erhitzen von Anthragallol mit Schwefelsäuremonohydrat in Gegenwart von Borsäure auf 200—240° (B. & Co., D. R. P. 86968; *Frdl.* **4**, 276). Aus Anthragallol durch Oxydation in kalter Schwefelsäurelösung mit Braunstein, Salpetersäure oder Persulfaten bei Gegenwart von Borsäure (B. & Co., D. R. P. 102638; *C.* **1899** II, 327). Beim Schmelzen von 4-Brom-anthragallol mit KOH (SLAMA, *C.* **1899** II, 966). — Grüne Nadeln. Löslich in Kalilauge und in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

1.2.3.4-Tetraacetoxy-anthrachinon $C_{22}H_{16}O_{10} = C_6H_4(CO)_2C_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. Gelbe Nadeln. F: 205°; löslich in siedender Kalilauge mit violettroter Farbe (SLAMA, *C.* **1899** II, 966).

2. ***1.2.3.5- oder 1.2.3.7-Tetraoxy-anthrachinon, α-Oxyanthragallol*** $C_{14}H_8O_6 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Entsteht neben β-Oxyanthragallol und Rufigallussäure bei 20-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von m-Oxy-benzoesäure und Gallussäure mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf 150°; man fällt mit Wasser, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus, verdunstet die alkoh. Lösung zur Trockne und kocht den Rückstand wiederholt mit Benzol aus; hierbei löst sich α-Oxyanthragallol, während β-Oxyanthragallol ungelöst bleibt (NOAH, *A.* **240**, 270; **244**, 360). — Gelbe, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert schwer und nicht unzersetzt in orangegelben Nadeln. Schmilzt nicht bei 350°. Fast unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$ und Äther, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig. Löst sich in Kalilauge mit smaragdgrüner, veränderlicher Farbe. Unlöslich in Barytwasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett; Absorptionsspektrum dieser Lösung: N. — Färbt gebeizte Zeuge wie Anthragallol.

1.2.3.5- oder 1.2.3.7-Tetraacetoxy-anthrachinon, α-Oxyanthragallol-tetraacetat $C_{22}H_{16}O_{10} = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 207—209° (NOAH, *A.* **240**, 272).

3. ***1.2.3.5- oder 1.2.3.7-Tetraoxy-anthrachinon, β-Oxyanthragallol*** $C_{14}H_8O_6 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_3$. *B.* siehe α-Oxyanthragallol (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, NOAH, *A.* **240**, 271; **244**, 360). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 380°. Sublimiert sehr schwer und unter starker Zersetzung in gelben Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol, $CHCl_3$. Unlöslich in Barytwasser. Löst sich in Kalilauge mit smaragdgrüner, veränderlicher Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb; Absorptionsspektrum dieser Lösung: N. — Färbt gebeizte Zeuge wie Anthragallol (S. 536).

1.2.3.5- oder 1.2.3.7-Tetraacetoxy-anthrachinon, β-Oxyanthragallol-tetraacetat $C_{22}H_{16}O_{10} = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. Citronengelbe schiefe Tafeln (aus Essigsäure). F: 189°; löslich in Alkohol, $CHCl_3$ und Eisessig (L., v. K., N., *A.* **240**, 272).

4. ***1.2.4.6-Tetraoxy-anthrachinon, Oxyflavopurpurin***[1]) $C_{14}H_8O_6 = HO\cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Flavopurpurin (S. 513) mit konz. Schwefelsäure und Arsensäure auf 150—160° und Aufkochen der Schmelze mit Wasser (BAYER & Co., D. R. P. 67061; *Frdl.* **3**, 202). Man trägt in eine Lösung von 1 Tl. Flavopurpurin in 15 Tln. konz. Schwefelsäure bei 40—50° 0,6 Tle. Braunstein ein und kocht mit Wasser auf (B. & Co.). — Die Lösung des Oxyflavopurpurins in Natronlauge ist gelber als die des Flavopurpurins (B. & Co.). Die Lösung in Ammoniak ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure bläulichrot (B. & Co.). Oxyflavopurpurin löst sich in siedender Aluminiumsulfat- oder Alaunlösung mit roter Farbe und kermesfarbener Fluorescenz (B. & Co.). — Oxydation mit rauchender Schwefelsäure: B. & Co., D. R. P. 67061. Läßt sich durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure und folgende Reduktion des entstandenen Anthradichinons in 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon überführen (B. & Co., D. R. P. 69842; *Frdl.* **3**, 223). Bei längerem Erhitzen von Oxyflavopurpurin mit Anilin und Borsäure auf 180° entsteht 2-Oxy-5.6.8-trianilino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 151511; *C.* **1904** I, 1507). — Färbt gebeizte Wolle blauer als Flavopurpurin (B. & Co., D. R. P. 67061).

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DIMROTH, FICK (*A.* **411**, 318).

5. ***1.2.4.7-Tetraoxy-anthrachinon, Oxyanthrapurpurin***[1]) $C_{14}H_8O_6$ = $HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Aus Anthrapurpurin (S. 516) analog Oxyflavopurpurin (BAYER & Co., D. R. P. 67061; *Frdl.* **3**, 202). — Leicht löslich in Eisessig und Alkohol. Löslich in Ammoniak mit gelbroter, in Natronlauge mit blauroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure kirschrot. Sehr leicht löslich in heißer Aluminiumsulfatlösung mit bläulichroter Farbe und kermesfarbener Fluorescenz. — Läßt sich durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure und folgende Reduktion des entstandenen Anthradichinons in 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon überführen (B. & Co., D. R. P. 69842; *Frdl.* **3**, 223). — Färbt gebeizte Wolle blauer als Anthrapurpurin (B. & Co., D. R. P. 67061).

6. ***1.2.4.5- oder 1.2.4.8-Tetraoxy-anthrachinon, Purpurinbordeaux*** $C_{14}H_8O_6$ = $HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Aus Purpurin (S. 509) und rauchender Schwefelsäure, analog Alizarinbordeaux (BAYER & Co., D. R. P. 60855; *Frdl.* **3**, 198; GATTERMANN, *J. pr.* [2] **43**, 251). Entsteht ebenso aus Xanthopurpurin (B. & Co., D. R. P. 63693; *Frdl.* **3**, 201). — Grüne Nadeln (aus Eisessig). — Liefert bei der Oxydation mit Braunstein und konz. Schwefelsäure 1.2.4.5.8-Pentaoxy-anthrachinon (Alizarinpentacyanin) (B. & Co., D. R. P. 62506; *Frdl.* **3**, 215), mit rauchender Schwefelsäure 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 64418; *Frdl.* **3**, 205).

7. ***1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon, Rufiopin*** $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus Anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) durch Kalischmelze (BAYER & Co., D. R. P. 103988; *C.* **1899 II**, 922). Beim Erhitzen von je 10 g Opiansäure (Syst. No. 1432) oder Hemipinsäure (Syst. No. 1163) mit 250 g konz. Schwefelsäure auf 180° (LIEBERMANN, CHOJNACKI, *A.* **162**, 323). — Gelbrote Krusten (aus Äther), Nadeln (aus Wasser oder Alkohol); schwer löslich in Äther, Benzol, $CHCl_3$; etwas löslich in kochendem Wasser, mäßig löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Eisessig; sublimiert unter starker Zersetzung in orangefarbenen Flocken (L., CH.). Die Lösung in Kali ist violettrot; in der braunroten ammoniakalischen Lösung erzeugen $CaCl_2$ und $BaCl_2$ violette Niederschläge (L., CH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe (L., CH.). Verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali (L., CH.). Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen (L., CH.). Liefert bei der Oxydation 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co.). — Färbt mit Tonerde gebeizte Zeuge ähnlich Alizarin und Rufigallussäure (L., CH.; vgl. v. GEORGIEVICS, *C.* **1905 I**, 1515). — $CaC_{14}H_6O_6$ (L., CH.). — $BaC_{14}H_6O_6 + H_2O$ (?) (bei 100°) (L., CH.).

8. ***1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon, Alizarinbordeaux, Chinalizarin*** $C_{14}H_8O_6$ = $(HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Man erhitzt 10 g Hemipinsäure mit 6 g Hydrochinon und 25 g konz. Schwefelsäure auf 130° und verseift den entstandenen Dimethyläther mit Eisessig-Chlorwasserstoff bei 200° (LIEBERMANN, WENSE, *A.* **240**, 301). Man läßt 1 Tl. Alizarin mit wenigstens 10 Tln. rauchender Schwefelsäure (von 70—80% SO_3) 4 Tage bei 25—50° stehen, gießt dann auf Eis und löst den aus dem Schwefelsäureester

$(HO)_2C_6H_2{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}{}^{O}_{O}{>}SO_2$ bestehenden Niederschlag in Natronlauge; die alkal. Lösung

kocht man mit überschüssiger Salzsäure (R. E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 239; vgl. GRAEBE, *B.* **23**, 3739; *A.* **349**, 205; BAYER & Co., D. R. P. 60855; *Frdl.* **3**, 198). Entsteht in völlig gleicher Weise auch aus Chinizarin (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **43**, 249; B. & Co., D. R. P. 63693; *Frdl.* **3**, 201). Das Rohprodukt läßt sich durch Destillation reinigen (GATT.).

Tiefrote Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bei 275° (LIEBERMANN, WENSE, *A.* **240**, 301). Sublimiert in dunkelroten Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (L., W.). Sehr schwer löslich in Lösungsmitteln (L., W.). Löst sich in Alkalien ähnlich dem Alizarin mit rotvioletter Farbe (B. & Co., D. R. P. 60855; *Frdl.* **3**, 198). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv blauviolett (B. & Co.; R. E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 240). Absorptionsspektrum dieser Lösung: L., W. Bei der Reduktion von Alizarinbordeaux mit Zinkstaub in saurer oder alkal. Lösung bildet sich Leukoalizarinbordeaux

$(HO)_2C_6H_2{<}{}^{CH(OH)}_{CO}{>}C_6H_2(OH)_2$ (S. 542) (BAYER & Co., D. R. P. 90722; *Frdl.* **4**, 324).

Alizarinbordeaux liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen (LIEBERMANN, WENSE, *A.* **240**, 301). Bei der Oxydation von Alizarinbordeaux mit Ammoniumpersulfat in ammoniakalischer Lösung entsteht ein stickstoffhaltiger Alizarinfarbstoff, der chromgebeizte Wolle grünstichig blau färbt (B. & Co., D. R. P. 79680; *Frdl.* **4**, 305). Führt man diese Reaktion in Gegenwart von schwefliger Säure oder ihren Salzen aus, so erhält man die Sulfonsäure des amidierten Farbstoffs (B. & Co., D. R. P. 82346; *Frdl.* **4**, 307). Eine Suspension von 1 Tl. Alizarinbordeaux in 10 Tln. Eisessig liefert mit 0,7 Tln. rauchender Salpetersäure (KLIMONT, Dissertation [Heidelberg 1891], S. 23) oder 0,34 Tln. 67%iger Salpetersäure (B. & Co., D. R. P. 58480; *Frdl.* **3**, 250) bei Zimmertemperatur 3-Nitro-chinalizarin. Ein in Wasser leicht

---

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I 1910] erschienene Arbeit von DIMROTH, FICK (*A.* **411**, 318).

lösliches, höher hydroxyliertes Nitroderivat entsteht mit 80%iger Salpetersäure in Eisessig oder bei der Einw. der Dämpfe von rauchender Salpetersäure auf festes Alizarinbordeaux (B. & Co., D. R. P. 70782; *Frdl.* **3**, 266). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Alizarinbordeaux bei 200° oder durch Behandlung von Alizarinbordeaux mit rauchender Schwefelsäure (80% SO_3) bei 50° entsteht ein Schwefelsäureester, von dem man durch Aufkochen mit Wasser zu 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau) gelangt (BAEYER & Co., D. R. P. 64418; *Frdl.* **3**, 205; R. E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 243; GATTERMANN, *J. pr.* [2] **34**, 250). Unterwirft man Alizarinbordeaux in konz. schwefelsaurer Lösung bei höchstens 30° der Einw. von Braunstein, so entsteht ein hydroxyliertes Anthradichinon („Zwischenprodukt"), das beim Kochen mit Wasser (B. & Co., D. R. P. 62018, 62505; *Frdl.* **3**, 212, 214) oder besser bei der Reduktion mit schwefliger Säure (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 217) in 1.2.4.5.8-Pentaoxy-anthrachinon (Alizarinpentacyanin) übergeht. Leitet man die Oxydation etwas energischer und verarbeitet die entstandenen Chinone in der angegebenen Weise, so erhält man 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau) und 1.2.4.5 7.8-Hexaoxy-anthrachinon (Alizarinhexacyanin) (BAYER & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 215); dieselben Resultate erhält man bei elektrolytischer Oxydation in schwefelsaurer Lösung (B. & Co., D. R. P. 74353; *Frdl.* **3**, 229). Ohne Bildung des Zwischenproduktes entstehen die beiden Hexaoxyanthrachinone beim Erhitzen von Alizarinbordeaux mit konz. Schwefelsäure und Arsensäure auf 140—150° (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 215). Beim Erhitzen von Alizarinbordeaux mit Schwefelsäure in Gegenwart von wenig seleniger Säure auf 170—180° entsteht 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 162035; *C.* **1905 II**, 864). Alizarinbordeaux geht unter der Einw. von rauchender 30%iger Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure bei 130° in 1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1580) über (B. & Co., D. R. P. 165860; *C.* **1906** I, 519; vgl. D. R. P. 63692; *Frdl.* **3**, 200). Bei der Einw. von Ammoniak auf den Schwefelsäureester des Alizarinbordeaux $(HO)_2C_6H_2{<}{}^{CO}_{CO}{>}C_6H_2{<}{}^{O}_{O}{>}SO_2$ (Syst. No. 2967) entsteht ein stickstoffhaltiger blauer Farbstoff, der beim Kochen mit starker Natronlauge oder verd. Säure langsam Ammoniak verliert (BAYER & Co., D. R. P. 61919; *Frdl.* **3**, 233); Oxydation des entstandenen Produktes mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung: B. & Co., D. R. P. 64876; *Frdl.* **3**, 236. Beim Erwärmen von Alizarinbordeaux mit 20%igem Ammoniak auf 80° entsteht ein violetter Farbstoff, der chromgebeizte Wolle blau färbt (B. & Co., D. R. P. 72204; *Frdl.* **3**, 239); Oxydation dieses Produktes mit MnO_2 und Schwefelsäure: B. & Co., D. R. P. 73942; *Frdl.* **3**, 228. Sulfurierung des aus Alizarinbordeaux mit wäßr. Ammoniak entstehenden Farbstoffs: B. & Co., D. R. P. 97637; *Frdl.* **5**, 291. Alizarinbordeaux kondensiert sich mit primären aromatischen Aminen in Gegenwart von Borsäure oder gewissen anderen Säuren unter Ersatz von 1 oder 2 OH-Gruppen durch Arylaminreste (B. & Co., D. R. P. 86150; *Frdl.* **4**, 310). Sulfurierung der so entstandenen Produkte: B. & Co., D. R. P. 84509; *Frdl.* **4**, 326. Die Kondensation mit aromatischen Aminen erfolgt leichter, wenn man Alizarinbordeaux zu Leukoalizarinbordeaux reduziert, letzteres mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Borsäure erhitzt und das Kondensationsprodukt durch Zusatz von Alizarinbordeaux oxydiert (BAYER & Co., D. R. P. 91150, 93223, 98011; *Frdl.* **4**, 317, 320; **5**, 292); mit Anilin erhält man z. B. 1.2.5-Trioxy-8-anilino-anthrachinon bezw. 1.2.8-Trioxy-5-anilino-anthrachinon (Syst. No. 1880) (B. & Co., D. R. P. 98011; *Frdl.* **5**, 292). Beim Erhitzen von Alizarinbordeaux mit Borsäure und sulfanilsaurem Natrium auf 200° entsteht ein wasserlöslicher Farbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148306; *C.* **1904** I, 489). Überführung von Alizarinbordeaux in einen wasserlöslichen Farbstoff durch Behandlung mit Formaldehyd und Natriumsulfit in Gegenwart von Alkali: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 192484; *C.* **1908** I, 572.

Physiologische Wirkung: VIETH, *Münch. med. Wochschr.* **48** [1901], 1382.

Alizarinbordeaux färbt mit Tonerde gebeizte Baumwolle bordeauxrot, chromgebeizte Baumwolle violettblau (R. E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 240; *Schultz, Tab.* No. 787). Es findet hauptsächlich in der Baumwollfärberei und -druckerei Verwendung. Zur Verwendung als Ausgangsmaterial für andere Farbstoffe vgl. SCHULTZ, *Tab.* No. 788, 854.

5.8-Dioxy-1.2-dimethoxy-anthrachinon, Alizarinbordeaux-dimethyläther, Chinalizarin-dimethyläther $C_{16}H_{12}O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt ein Gemisch aus 10 g Hemipinsäure, 6 g Hydrochinon und 25 g konz. Schwefelsäure 2 Stdn. auf 130° (LIEBERMANN, WENSE, *A.* **240**, 299). — Braunrote mikroskopische Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 225—230°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, etwas weniger in heißem Alkohol oder in heißem Benzol. Löst sich in Alkalien mit blauvioletter, in konz. Schwefelsäure mit königsblauer Farbe. Die alkoh. Lösung wird durch Kalk oder Barytwasser blau gefärbt. Färbt gebeizte Zeuge nicht.

1.2.5.8-Tetraacetoxy-anthrachinon, Alizarinbordeaux-tetraacetat, Chinalizarin-tetraacetat $C_{22}H_{16}O_{10} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Nädelchen (aus $CHCl_3$ + Alkohol). F: 201° (L., W., *A.* **240**, 302).

Schwefelsäureester des Alizarinbordeaux $C_{14}H_6O_8S = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2<^{O}_{O}>SO_2$ s. Syst. No. 2967.

3-Nitro-1.2.5.8-tetraoxy-anthrachinon, Nitroalizarinbordeaux, 3-Nitro-chinalizarin $C_{14}H_7O_8N = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)_2$. *B.* Man läßt 1 Tl. 1.2.5.8-Tetraoxy-anthrachinon, gelöst in 10 Tln. Eisessig, mit 0,7 Tln. rauchender Salpetersäure 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen (KLIMONT, Dissertation [Heidelberg 1891], S. 23; vgl. GATTERMANN, *J. pr.* [2] **43**, 249; BAYER & Co., D. R. P. 58480; *Frdl.* **3**, 250). — Dunkelgrüne Nadeln (aus Nitrobenzol). Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser (K.). Schwefelsäure löst carminrot, Natronlauge violett (K.; B. & Co.). Überschüssige Natronlauge fällt ein sehr wenig lösliches Natriumsalz (B. & Co.). — Durch Reduktion mit $SnCl_2$ in Eisessig-Salzsäure entsteht die entsprechende Aminoverbindung, die bei der SKRAUPschen Reaktion Tetraoxy-anthrachinonchinolin von nebenstehender Formel (Syst. No. 3241) liefert (K.; B. & Co.; vgl. GRAEBE, PHILIPS, *A.* **276**, 29). — Nitroalizarinbordeaux färbt Tonerdebeizen lebhaft ziegelrot (B. & Co.).

9. ***1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Durch Kalischmelze von Chrysazin-disulfonsäure-(2.7) (WÖLBLING, *B.* **36**, 2941; BAYER & Co., D. R. P. 103988; *C.* **1899** II, 922; *Frdl.* **5**, 266). — Orangefarbene Flocken; aus Eisessig krystallisieren derbe granatähnliche Krystalle mit schwachem Metallglanz. F: 292° (W.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Toluol, Nitrobenzol, leicht in Pyridin (B. & Co.). Löst sich in Natronlauge blau (W.; B. & Co.), in konz. Schwefelsäure violettrot (B. & Co.). — Gibt bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co.). — Kräftiger Beizenfarbstoff (W.); färbt Chrombeize carmoisinrot, Tonerdebeize rot (B. & Co.; vgl. v. GEORGIEVICS, *C.* **1905** I, 1515).

1.2.7.8-Tetraacetoxy-anthrachinon $C_{22}H_{16}O_{10} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbe Nädelchen. F: 238—240° (WÖLBLING, *B.* **36**, 2941).

10. ***Derivate des 1.2.5.6- oder 1.2.6.7- oder 1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinons*** $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

Oxy-trimethoxy-anthrachinon $C_{17}H_{14}O_6 = (CH_3\cdot O)_2\cdot C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen der (aus Hemipinsäureanhydrid und Veratrol erhältlichen) Tetramethoxy-benzophenon-carbonsäure mit konz. Schwefelsäure und etwas Borsäure auf 60° (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* **93**, 437). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 226°. Schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Schwefelsäure ist violettrot, die Lösung in Kalilauge hellrot.

1.2.5.6- oder 1.2.6.7- oder 1.2.7.8-Tetramethoxy-anthrachinon $C_{18}H_{16}O_6 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Man erhitzt die (aus Hemipinsäureanhydrid und Veratrol erhältliche) Tetramethoxy-benzophenon-carbonsäure mit P_2O_5 bis zum Schmelzen (B., W., *Soc.* **93**, 437). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 239°. Schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in wäßr. Kalilauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettrot.

11. ***1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinon, Anthrachryson*** $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 3.5-Dioxy-benzoesäure durch trockne Destillation oder durch 1-stdg. Erhitzen mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 120—140° (BARTH, SENHOFER, *A.* **164**, 109). Durch Erhitzen von 3.5-Dioxy-phthalsäure (Syst. No. 1163) mit konz. Schwefelsäure (SENHOFER, BRUNNER, *Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien* **80** II, 523 [1879]). — *Darst.* Durch 3—5-stdg. Erhitzen von 3.5-Dioxy-benzoesäure mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (HOHENEMSER, *B.* **35**, 2305).

Gelbe seideglänzende Nadeln (aus Alkohol) (NOAH, *B.* **19**, 754). Enthält 2 H_2O, die bei 150—160° entweichen (BA., SE.; SE., BR.). Sublimiert unter teilweiser Verkohlung in gelben Blättchen (N.). Schmilzt nicht bei 360° (N.). Unlöslich in Wasser und CS_2, sehr wenig löslich in Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol, leichter in Alkohol und Aceton (N.), ziemlich leicht in Eisessig (BA., SE.). — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen (BA., SE.). Läßt man Anthrachryson mit rauchender Schwefelsäure (80% SO_3) bei 30—50° einige Tage stehen, kocht den entstandenen Schwefelsäureester mit Natronlauge und fällt siedend mit Säure, so erhält man 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau) (BAYER & Co., D. R. P. 65375; *Frdl.* **3**, 208). Die gleiche Verbindung läßt sich durch Erhitzen von Anthrachryson mit konz. Schwefelsäure auf 250—270° bei Gegenwart von Borsäure, Fällen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Aufkochen gewinnen (B. & Co., D. R. P. 81481; *Frdl.* **4**, 272); durch Zusatz von etwas Merkurosulfat wird diese Reaktion beschleunigt (B. & Co., D. R. P. 162035; *C.* **1905** II, 864; *Frdl.* **8**, 258). Anthrachryson wird, in überschüssiger konz. Schwefelsäure gelöst, durch MnO_2 bei 35° in ein hydroxyliertes Anthradichinon verwandelt, das durch Reduktionsmittel in 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon übergeht; letzteres bildet sich direkt, wenn die Oxydation statt bei niederer Temperatur bei 150—180° ausgeführt

wird (BAYER & Co., D. R. P. 68123; *Frdl.* **3**, 222). Auch beim Erhitzen von Anthrachryson mit konz. Schwefelsäure und $KClO_4$ auf 100—150° entsteht 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 86969; *Frdl.* **4**, 277). Beim Erwärmen von Anthrachryson mit rauchender Schwefelsäure (10—20% SO_3) auf 100° bis zur Wasserlöslichkeit entsteht Anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) (Höchster Farbw., D. R. P. 70803; *Frdl.* **3**, 242). Überführung von Anthrachryson in ein bromiertes Polyoxyanthrachinon durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Brom und Kochen des entstandenen Schwefelsäureesters mit Natronlauge oder verd. Säuren: B. & Co., D. R. P. 99314; *Frdl.* **5**, 262. Anthrachryson liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 150—200° einen braunschwarzen Küpenfarbstoff (H. F., D. R. P. 83068; *Frdl.* **4**, 340). Bei der Einw. von Formaldehyd auf eine alkal. Lösung von Anthrachryson bei gewöhnlicher Temperatur entsteht das Natriumsalz des 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-oxymethyl-anthrachinons (H. F., D. R. P. 184768; *C.* **1907** II, 860). Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Ammoniak bildet sich 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-[amino-methyl]-anthrachinon; analog verläuft die Reaktion mit primären oder sekundären Aminen (H. F., D. R. P. 188189; *C.* **1907** II, 1368); z. B. entsteht mit Formaldehyd und Anilin bei Gegenwart von Ätzalkalien 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-anilinomethyl-anthrachinon (H. F., D. R. P. 188596; *C.* **1907** II, 1468). Anthrachryson, Formaldehyd und Dialkylaniline reagieren in der Wärme unter Bildung von 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-[4-dialkylamino-benzyl]-anthrachinonen (H. F., D. R. P. 188597; *C.* **1907** II, 1563). — Anthrachryson färbt Eisen-, Chrom- und Aluminiumbeizen nur schwach, einige der „SCHEURERschen Beizen" dagegen besser an (LIEBERMANN, *B.* **35**, 1497; vgl. BARTH, SENHOFER, *A.* **164**, 115). Zum Beizfärbevermögen vgl. auch v. GEORGIEVICS, *C.* **1903** I, 207.

$Ba(C_{14}H_7O_6)_2 + 11\,H_2O$. *B.* Durch Kochen von Anthrachryson mit $BaCO_3$ und Wasser (BARTH, SENHOFER, *A.* **164**, 114). Dunkelrote krystallinische Flocken. — $BaC_{14}H_6O_6$ (bei 160°). *B.* Durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung von Anthrachryson mit $BaCl_2$ (B., S.). Dunkelrote Nadeln.

1(?).5(?)-Dioxy-3(?).7(?)-dimethoxy-anthrachinon, Anthrachryson-3(?).7(?)-dimethyläther $C_{16}H_{12}O_6 = (HO)(CH_3\cdot O)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CH_3)(OH)$. *B.* Aus Anthrachryson-natrium und Dimethylsulfat (Höchster Farbw., D. R. P. 139424; *C.* **1903** I, 678). — Bronzegelbe Blätter (aus Anilin). F: 280—283°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol; löslich in Pyridin, Anilin, Nitrobenzol, Acetessigester. Schwer löslich in heißen verd. Alkalihydroxyden, beim Erkalten krystallisiert das Alkalisalz in orangefarbenen Nädelchen. In verd. Carbonaten fast unlöslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot (H. F., D. R. P. 139424). — Sulfurierung: H. F., D. R. P. 139425; *C.* **1903** I, 746.

1.3.5.7-Tetraacetoxy-anthrachinon, Anthrachryson-tetraacetat $C_{22}H_{16}O_{10} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Nadeln. F: 253°; schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Eisessig, sehr wenig in kaltem (NOAH, *B.* **19**, 755).

Anthrachryson-O³.O⁷-diessigsäure $C_{18}H_{12}O_{10} = (HO_2C\cdot CH_2\cdot O)(HO)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)(O\cdot CH_2\cdot CO_2H)$. *B.* Aus dem zugehörigen Diäthylester (s. u.) durch Verseifen mit Alkali (Höchster Farbw., D. R. P. 158277; *C.* **1905** I, 703). — Gelber Niederschlag. Schmilzt oberhalb 290°. In allen indifferenten Lösungsmitteln sehr wenig löslich. — Natriumsalz. Rotbraun; in Alkohol unlöslich.

Diäthylester $C_{22}H_{20}O_{10} = (C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O)(HO)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)(O\cdot CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$. *B.* Man erhitzt 1 Tl. Tetranatriumsalz des Anthrachrysons mit 4—5 Tln. Bromessigsäureäthylester 5 Stdn. am Rückflußkühler (H. F., D. R. P. 158277; *C.* **1905** I, 703). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 227—229°.

2.6-Dibrom-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon, 2.6-Dibrom-anthrachryson $C_{14}H_6O_6Br_2 = (HO)_2C_6HBr(CO)_2C_6HBr(OH)_2$. *B.* Durch Einw. von Brom auf Anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) in heißer wäßr. Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 78642; *Frdl.* **4**, 331). — Ist in konz. Schwefelsäure rot, in verd. Natronlauge rotgelb löslich (H. F.). Gibt mit Ammoniak ein sehr wenig lösliches bronzefarbiges Ammoniumsalz (H. F.). — Liefert bei der Oxydation mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure einen Farbstoff, der Chrombeize intensiv blau anfärbt (BAYER & Co., D. R. P. 81962; *Frdl.* **4** 276). — Dibromanthrachryson färbt Tonerdebeize kupferbraun, Chrombeize cachoubraun (H. F.).

2.4.6.8-Tetrabrom-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon, 2.4.6.8-Tetrabrom-anthrachryson $C_{14}H_4O_6Br_4 = (HO)_2C_6Br_2(CO)_2C_6Br_2(OH)_2$. *B.* Aus Anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) in wäßr. Lösung durch einen Überschuß von Brom (H. F., D. R. P. 155633; *C.* **1904** II, 1487). — Orangegelbes krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig mit gelber Farbe. Unlöslich in konz. Schwefelsäure. Das Ammoniumsalz ist in Wasser mit gelbroter Farbe leicht löslich.

3(?).7(?)-Dimethyläther $C_{16}H_8O_6Br_4 = (CH_3\cdot O)(HO)C_6Br_2(CO)_2C_6Br_2(OH)(O\cdot CH_3)$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Tetrabromanthrachrysons durch Erhitzen mit Dimethylsulfat

auf 145° (H. F., D. R. P. 155633; *C.* **1904** II, 1487). — Orangefarbenes Krystallpulver. Schwer löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die auf Zusatz von Borsäure in Blau umschlägt. Die Alkalisalze sind fast unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit primären aromatischen Aminen entstehen blaue Farbstoffe.

4.8-Dinitro-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon, 4.8-Dinitro-anthrachryson $C_{14}H_6O_{10}N_2$ = $(HO)_2(O_2N)C_6H(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) mit verd. Mineralsäuren auf 130—160° (Höchster Farbw., D. R. P. 71964; *Frdl.* **3**, 244). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 300° (H. F.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Benzol, $CHCl_3$ und Eisessig (H. F.). Lösung in verd. Alkalien rotbraun (H. F.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure 5-Nitro-1.2.4.6.8-pentaoxy-anthrachinon (Bayer & Co., D. R. P. 125579; *Frdl.* **6**, 335). Reduktion mit Natriumsulfid oder in saurer Lösung zu Beizenfarbstoffen: H. F., D. R. P. 81741; *Frdl.* **4**, 341.

3(?).7(?)-Dimethyläther $C_{16}H_{10}O_{10}N_2$ = $(CH_3\cdot O)(HO)(O_2N)C_6H(CO)_2C_6H(NO_2)(OH)(O\cdot CH_3)$. *B.* Man erhitzt das Natriumsalz des Dinitroanthrachrysons mit Dimethylsulfat auf 140° (Höchster Farbw., D. R. P. 155633; *C.* **1904** II, 1487). — Gelbes krystallinisches Pulver. Schmilzt oberhalb 300°. In Wasser unlöslich, sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln. Verd. Alkalien oder Alkalicarbonate geben schwer lösliche orangerote Salze. Die orangegelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Borsäure blaustichig rot.

2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon, 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-anthrachryson $C_{14}H_4O_{10}N_2Br_2$ = $(HO)_2(O_2N)C_6Br(CO)_2C_6Br(NO_2)(OH)_2$. *B.* Durch Bromierung der 4.8-Dinitro-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6) (Höchster Farbw., D. R. P. 97287; *Frdl.* **5**, 272). — Gelbes Pulver. Sublimiert oberhalb 200° unter teilweiser Zersetzung, ohne vorher zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Die Lösung in Alkalien ist rotgelb, in konz. Schwefelsäure rot mit Blaustich. — Durch Behandeln mit Reduktionsmitteln und Kochen des entstandenen Reduktionsproduktes mit Alkali entstehen blaue und braune Beizenfarbstoffe (H. F., D. R. P. 97287). Beim Erhitzen mit primären Aminen in wäßr. Lösung entstehen Beizenfarbstoffe (H. F., D. R. P. 125581; *C.* **1901** II, 1241).

2.4.6.8-Tetranitro-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon, 2.4.6.8-Tetranitro-anthrachryson $C_{14}H_4O_{14}N_4$ = $(HO)_2(O_2N)_2C_6(CO)_2C_6(NO_2)_2(OH)_2$. *B.* Durch Nitrieren von Anthrachryson in schwefelsaurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 73605; *Frdl.* **3**, 246). — Gelbe Krystalle, die bei 280—300° verpuffen. Schwer löslich in Benzol, $CHCl_3$, Ligroin, sonst leicht löslich (H., F., D. R. P. 73605). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid in alkal. Lösung einen Farbstoff, der chromgebeizte Wolle grün färbt; der mit Zink in saurer Lösung erhaltene Farbstoff färbt chromierte Wolle blau bis grau (H. F., D. R. P. 72552; *Frdl.* **3**, 245). Behandlung mit Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure: Bayer & Co., D. R. P. 83055; *Frdl.* **4**, 297. Behandlung des Tetranitroanthrachrysons mit rauchender Schwefelsäure in Gegenwart von Schwefel: B. & Co., D. R. P. 101486; *Frdl.* **5**, 280. Erwärmt man Tetranitroanthrachryson in wäßr. sodaalkalischer Lösung mit Anilin, so entsteht ein alkalilöslicher blauschwarzer Farbstoff (H. F., D. R. P. 108420; *C.* **1900** I, 1183).

12. ***1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_6$ = $(HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 4.8-Dinitro-anthrarufin (S. 456) durch Erhitzen mit Schwefelsäure und Borsäure (Bayer & Co., D. R. P. 125579; *C.* **1901** II, 1188; *Frdl.* **6**, 335). Aus 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon und salpetriger Säure (B. & Co., D. R. P. 143804; *C.* **1903** II, 475). — Unlöslich in Wasser; löst sich in Natronlauge blau, in konz. Schwefelsäure grünlichblau (B. & Co., D. R. P. 125579). — Kondensiert sich als Leukoverbindung mit Sulfonsäuren oder Carbonsäuren aromatischer Amine zu grünen bis blauen Farbstoffen, die Derivate von Dioxydiaminoanthrachinonen sind (Höchster Farbw., D. R. P. 181879; *C.* **1907** II, 765). Zieht schlecht auf Chrombeize mit blauer, auf Tonerdebeize mit violetter Farbe (B. & Co., D. R. P. 125579); zum Beizfärbevermögen vgl. auch v. Georgievics, *C.* **1905** I, 1515).

1.5-Dimethoxy-4.8-diphenoxy-anthrachinon $C_{28}H_{20}O_6$ = $CH_3\cdot O\cdot(C_6H_5\cdot O)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(O\cdot C_6H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus Phenolkalium und 4.8-Dinitro-anthrarufin-dimethyläther (Bayer & Co., D. R. P. 158531; *C.* **1905** I, 1517). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig oder Pyridin-Alkohol). Unlöslich in Alkalien. Die Lösung in Schwefelsäure ist blau.

13. ***1.8.x.x-Tetraoxy-anthrachinon, Dioxy-chrysazin*** $C_{14}H_8O_6$ = $(:O)_2C_{14}H_4(OH)_4$. *B.* Durch Verschmelzen von Dibromchrysazin (F: 210—213°) (S. 460) mit Alkali (Schrobsdorff, *B.* **36**, 2937). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 217°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol. Die Lösung in verd. Alkali und konz. Schwefelsäure ist carmoisinrot. Barium- und Calciumsalz sind violett. Ist ein kräftiger Beizenfarbstoff.

1.8.x.x-Tetraacetoxy-anthrachinon $C_{22}H_{16}O_{10}$ = $(:O)_2C_{14}H_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. Blaßgelbe Nadeln. F: 195° (Sch., *B.* **36**, 2938).

14. ***x.x.x.x-Tetraoxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_6 = (:O)_2C_{14}H_4(OH)_4$. *B.* Aus dem Tribromanthrachinon vom Schmelzpunkt 186° (Bd. VII, S. 790) durch Erhitzen mit Kali auf 240° (DIEHL, *B.* **11**, 185). — Braunrote Warzen (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 290°. Sublimierbar. Kaum löslich in Alkohol. In Alkalien braunrot löslich. — Das Acetat schmilzt oberhalb 240°.

2. x.x.x.x-Tetraoxy-2-methyl-anthrachinon $C_{15}H_{10}O_6 = (O:)_2C_{15}H_6(OH)_4$.

B. Durch Einw. von Sulfomonopersäure auf Barbaloin (Syst. No. 4776) (SEEL, *B.* **33**, 3213). — Rote Krystalle (aus Eisessig, Benzol oder CCl_4).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_6$.

1. ***2.4.6.8-Tetraoxy-1.5-dimethyl-anthrachinon, 4.8-Dimethyl-anthrachryson*** $C_{16}H_{12}O_6 = (HO)_2(CH_3)C_6H(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 3.5-Dioxy-2-methyl-benzoesäure mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure auf 100° (LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, CAHN, *A.* **240**, 280). — Bronzeglänzende Nädelchen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360°. Sublimiert schwer und unter Verkohlung in rotgelben Blättchen. Unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in CS_2 und Alkohol, leicht in $CHCl_3$, Aceton und Eisessig. Löst sich in Alkalien und Erdalkalien mit gelbroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot. Färbt gebeizte Zeuge nicht.

2.4.6.8-Tetraacetoxy-1.5-dimethyl-anthrachinon, 4.8-Dimethyl-anthrachrysontetraacetat $C_{24}H_{20}O_{10} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2(CH_3)C_6H(CO)_2C_6H(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Gelbe glänzende Nadeln. F: 234°; löslich in heißem Alkohol und Benzol (L., v. K., C., *A.* **240**, 281).

2. ***1.4.5.8-Tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon*** $C_{16}H_{12}O_6 = (HO)_2(CH_3)C_6H(CO)_2C_6H(CH_3)(OH)_2$. *B.* Man erwärmt 1 Tl. 2.5-Dioxy-4-methyl-benzoesäure 4—5 Stdn. mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 120—130°, fällt dann mit Wasser, digeriert den getrockneten Niederschlag wiederholt mit Aceton, löst ihn dann in Kalilauge und fällt die Lösung mit HCl (BRUNNER, *M.* **2**, 465). — Dunkelrotes Pulver. Sublimiert im Kohlensäurestrome in carminroten Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, etwas besser in warmem Aceton oder Eisessig. Löslich in kalter Kalilauge mit grüner, in warmer Lauge mit blauer Farbe. — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub eine bei 242° schmelzende Verbindung (vielleicht 2.6-Dimethyl-anthracen; vgl. Bd. V, S. 678).

3. Über eine ***Verbindung*** $C_{16}H_{12}O_6$ aus der Wurzelrinde von Morinda umbellata, die vielleicht ein ***Tetraoxy-dimethyl-anthrachinon*** darstellt, s. Syst. No. 4865.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_6$.

1. $\alpha.\gamma.\delta.\zeta$-Tetraoxo-$\alpha.\zeta$-bis-[4-oxy-phenyl]-hexan, $\omega.\omega'$-Oxalyl-bis-[4-oxy-acetophenon] $C_{18}H_{14}O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

$\alpha.\gamma.\delta.\zeta$-Tetraoxo-$\alpha.\zeta$-bis-[4-methoxy-phenyl]-hexan, $\omega.\omega'$-Oxalyl-bis-[4-methoxy-acetophenon] $C_{20}H_{18}O_6 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO-]_2$. *B.* Aus 4-Methoxy-acetophenon durch Oxalester in absol. Äther in Gegenwart von Natriumäthylat (WIDMAN, VIRGIN, *B.* **42**, 2803; *C.* **1910** I, 1026). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 182°. — Gibt mit salpetriger Säure in Chloroform $\alpha.\gamma.\delta.\zeta$-Tetraoxo-$\beta.\varepsilon$-dioximino-$\alpha.\zeta$-bis-[4-methoxy-phenyl]-hexan (S. 573).

2. $\gamma.\varepsilon$-Dioxo-$\alpha.\eta$-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-$\alpha.\zeta$-heptadien, Bis-[3.4-dioxy-cinnamoyl]-methan $C_{19}H_{16}O_6 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_3(OH)_2$.

Bis-[4-oxy-3-methoxy-cinnamoyl]-methan, Diferuloylmethan, Curcumin $C_{21}H_{20}O_6 = [(CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3 \cdot CH:CH \cdot CO-]_2CH_2$. Zur Zusammensetzung vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 192; PERKIN, PHIPPS, *Soc.* **85**, 63; JACKSON, CLARKE, *B.* **38**, 2712; **39**, 2269; *Am.* **45**, 48. Ältere Literatur: TROMMSDORFF, *Trommsdorffs Journal der Pharmacie* **16**, 96 [1808]; VOGEL, PELLETIER, *Journal de Pharmacie* **1**, 289 [1815]; V., *A.* **44**, 297; LEPAGE, *Ar.* **147**, 240; BOLLEY, SUIDA, DAUBE, *J. pr.* [1] **103**, 474. Zur Konstitution[1]) vgl. MIŁOBĘDZKA, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **43**, 2168.

---

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] ist diese Formel von LAMPE (*B.* **51**, 1347) durch Synthese bewiesen worden.

V. In der Curcumawurzel (von Curcuma longa L. und C. viridiflora Roxb., Südasien (DAUBE, *B.* **3**, 609; *J. pr.* [2] **2**, 86; IWANOW-GAJEWSKI, Ж. **2**, 316; *B.* **3**, 624; KACHLER, *B.* **3**, 713; JACKSON, MENKE, *Am.* **4**, 77). — *Darst.* Man versetzt einen alkoh. Extrakt der Curcumawurzel mit Bleiacetatlösung und wäscht den Niederschlag gründlich mit Alkohol und Wasser; das so gereinigte Produkt zersetzt man in warmer wäßr. Suspension mit verd. Schwefelsäure und extrahiert das resultierende Gemisch von Curcumin und Bleisulfat mit siedendem Alkohol. Der konzentrierte alkoholische Extrakt wird durch Eingießen in Äther von Harz befreit, worauf man stark einengt und mit CS_2 verdünnt; beim Abdunsten dieser Lösung an der Luft krystallisiert Curcumin aus; Ausbeute 0,56% (PERKIN, PHIPPS, *Soc.* **85**, 64). Man entzieht der Wurzel fettes und äther. Öl durch Ligroin, Curcumin und Harz durch Äther; aus dem Äther-Extrakt gewinnt man durch Alkohol reines Curcumin (JACKSON, MENKE, *Am.* **4**, 79). Weitere Angaben über Darst.: IWANOW-GAJEWSKI; KACHLER; DAUBE. — Leuchtendrote Nädelchen oder gelbrote Prismen mit blauem Reflex (aus Methylalkohol). Krystallographisches: DAUBE, *B.* **3**, 610. F: 178° (unkorr.) (J., M.; J., CLARKE, *Am.* **45**, 50), 183° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 192). Löslich in 2000 Tln. Benzol (D.). Unlöslich in Wasser und Ligroin; etwas löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig, schwerer in Äther; wenig löslich in CS_2 und Benzol (J., M.). Die äther. Lösung fluoresciert grün (D.; J., M.). Löst sich in Alkalien mit lebhaft rotbrauner Farbe, die durch verd. Säuren wieder zum Verschwinden gebracht wird (Nachweis von freien Alkalien durch Curcumapapier) (D.). Empfindlichkeit des Curcumins als alkalimetrischer Indicator: SALESSKY, *Z. El. Ch.* **10**, 206. Löst sich etwas beim Kochen mit $CaCO_3$ und Wasser mit roter Farbe; wird durch Kalkwasser mit roter Farbe gelöst, durch Barytwasser in ein schwarzbraunes Pulver verwandelt (JACKSON, MENKE, *Am.* **4**, 84). Basisches Bleiacetat bewirkt in einer alkoh. Curcuminlösung einen feurigroten Niederschlag (D.). Curcumapapier wird durch Borsäurelösung nach dem Trocknen orangerot gefärbt; verdünnte Säuren heben die Färbung nicht auf, verd. Alkalien verändern die Färbung in Blau (Reaktion auf Borsäure) (D.). Verwendung dieser Reaktion zum mikrochemischen Nachweis von Borsäure: EMICH, *A.* **351**, 429; vgl. CLARKE, JACKSON, *Am.* **39**, 703. Über die Einw. von Borsäure auf Curcumin vgl. auch unten. Curcumin wird von konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe gelöst (J., M.). — Curcumin wird von verd. Salpetersäure zu Oxalsäure (DAUBE, *B.* **3**, 612), von Chromsäuregemisch zu CO_2 und Essigsäure (JACKSON, MENKE, *Am.* **4**, 88) oxydiert. Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ oder Kaliumferricyanid in alkal. Lösung entsteht in geringer Menge Vanillin; schützt man das Phenolhydroxyl durch Äthylierung, so entsteht Vanillinäthyläther bezw. Äthyläthervanillinsäure als Hauptprodukt (J., M.). Von Natriumamalgam in verd. Alkohol wird Curcumin langsam zu Curcumin-tetrahydrid reduziert (S. 547) (J., M., *Am.* **4**, 360; vgl. auch KACHLER, *B.* **3**, 713). Einw. von Zinkstaub und Essigsäure auf Curcumin und seinen Diäthyläther: J., M., *Am.* **4**, 361. Curcumin wird beim Kochen mit wäßr. Kalilauge unter Bildung von Vanillinsäure und Ferulasäure gespalten (MIŁOBĘDZKA, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **43**, 2165). Verhalten von Curcumin gegen Brom: J., M., *Am.* **4**, 364. Bei der Einw. von konz. Salzsäure oder von trocknem Chlorwasserstoff auf Curcumin entsteht ein braunes Additionsprodukt, das sich an der Luft rasch in Curcumin zurückverwandelt; mit trocknem HBr entsteht ein etwas beständigeres Hydrobromid $C_{21}H_{20}O_6 + 3HBr$ (JACKSON, CLARKE, *Am.* **45**, 53). Kocht man Curcumin in alkoh. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so entsteht bei 173° schmelzendes 3.5-Bis-[4-oxy-3-methoxy-styryl]-isoxazol $C_{21}H_{19}O_5N$ (Syst. No. 4268) (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 194; vgl. MIŁOBĘDZKA, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **43**, 2170); unter ähnlichen Bedingungen erhielten JACKSON, CLARKE (*Am.* **45**, 58) eine bei 162° schmelzende Verbindung der Zusammensetzung $C_{21}H_{21}O_6N$. Beim Zusatz von $POCl_3$ zu einer Suspension von Curcumin in Ligroin entsteht ein purpurrotes Produkt, das durch Wasser wieder in Curcumin übergeführt wird (JACKSON, MENKE, *Am.* **6**, 80; J., CL., *Am.* **45**, 49). Läßt man Curcumin mit Borsäure und absol. Alkohol stehen und fällt mit Wasser, so bildet sich Rubrocurcumin $C_{21}H_{20}O_6$ (S. 556); beim Erhitzen von Curcumin mit Borsäure und H_2SO_4 in Alkohol, Aceton oder Eisessig, mit Borsäure und Eisessig oder mit Borsäure in Gegenwart von Mannit oder Glycerin entsteht dagegen Rosocyanin $C_{21}H_{20}O_6$ (S. 556) (CLARKE, JACKSON, *Am.* **39**, 696, 702; vgl. auch SCHLUMBERGER, *Bl.* [2] **5**, 194; *J.* **1866**, 652; DAUBE, *J. pr.* [2] **2**, 97). Liefert mit Methyljodid in alkalisch-methylalkoholischer Lösung Curcumindimethyläther (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 193; JACKSON, CLARKE, *Am.* **45**, 57). Aus Curcumin und Essigsäureanhydrid im Ölbade entsteht ein bei 170—171° schmelzendes Diacetat (CI., SI., *B.* **30**, 193); ein Diacetat vom Schmelzpunkt 154° erhielten JACKSON, MENKE (*Am.* **6**, 78) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade[1]). Beim Behandeln von Curcumin mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht eine in citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkt 176—178° krystallisierende Verbindung (PERKIN, PHIPPS, *Soc.* **85**, 63). Curcumin

---

[1]) Die Verbindung vom Schmelzpunkt 154° wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von GHOSH (*Soc.* **115**, 292, 297) als Diacetat des stereoisomeren (?) Isocurcumins angesprochen.

gibt mit Chlorameisensäuremethylester in alkal. Lösung Curcumin-O.O'-dicarbonsäure-dimethylester (M., v. K., L.). — Curcumin färbt Wolle, Baumwolle und Seide direkt an und zieht auch auf Beizen (M., v. K., L.; vgl. *Schultz, Tab.* No. 927).

Metallsalze des Curcumins. $KC_{21}H_{19}O_6$. *B.* Aus Curcumin und Kaliumacetat in Alkohol beim Eindampfen (PERKIN, WILSON, *Soc.* **83**, 140). Orangebraun, wird beim Erhitzen dunkler und verharzt zum Teil bei 160°. Etwas löslich in Alkohol. — Das rote Calciumsalz, gebildet aus dem Kaliumsalz und $CaCl_2$, löst sich etwas in Wasser (JACKSON, MENKE, *Am.* **4**, 78).

Curcumin-tris-hydrobromid $C_{21}H_{20}O_6 + 3HBr$. *B.* Aus feingepulvertem Curcumin und trocknem HBr (JACKSON, CLARKE, *Am.* **45**, 54). — Dunkelviolett. Verliert langsam an trockner Luft, momentan beim Zusatz von Wasser HBr unter Rückbildung von Curcumin.

Rubrocurcumin. Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_6$ (JACKSON, Privatmitt.). *B.* Ein Gemisch aus 2 g Curcumin, 2 g Borsäure und 20 g 95%igem Alkohol läßt man über Nacht bei Zimmertemperatur stehen, gießt die rote Lösung in 100 ccm Wasser und wäscht den Niederschlag mit Wasser borsäurefrei (CLARKE, JACKSON, *Am.* **39**, 711). — Zinnoberrotes Pulver. Gibt mit wäßr. Alkalien purpurfarbige Lösungen, die wahrscheinlich infolge der Umwandlung in Curcumin bald braun werden. — Geht beim Erhitzen auf 240°, ebenso beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in Rosocyanin über. Wird bei mehrwöchigem Stehen bei Zimmertemperatur, schnell beim Kochen mit Wasser in Curcumin zurückverwandelt. Liefert bei 8-stdg. Stehen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid ein Acetat [orangegelbe Nadeln; F: 245°; leicht löslich in Aceton, Chloroform, etwas löslich in Methylalkohol, Äther, Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, unlöslich in Ligroin].

Rosocyanin. Zusammensetzung $C_{21}H_{20}O_6$ (JACKSON, Privatmitt.). *Darst.* Man erhitzt ein Gemisch von 0,5 g Curcumin, 0,5 g Borsäure, 0,5 g H_2SO_4, 10 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbade und entfernt die überschüssige Borsäure durch Fällen und Auswaschen mit Wasser, das unangegriffene Curcumin durch Äther (JACKSON, CLARKE, *B.* **38**, 2711; *Am.* **39**, 703). — Purpurrotes Pulver mit metallischem, gelblichgrünem Schimmer. Verkohlt oberhalb 230°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Methylalkohol, Aceton, Eisessig, sehr wenig in Essigester, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, CCl_4. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und wird beim Verdünnen scheinbar unverändert wieder gefällt. Konz. Salpetersäure gibt eine rote Lösung, konz. Salzsäure wirkt nicht ein. Beim Zusatz von wäßr. Natronlauge zu festem Rosocyanin entsteht eine bläulichpurpurrote Lösung, beim Zusatz von NaOH zur alkoh. Lösung eine preußischblau gefärbte Lösung. — Wandelt sich bei ca. 230° in eine grünschwarze Masse um, die in Alkohol unlöslich ist und sich in wäßr. Natronlauge mit dunkelblauer Farbe löst. Einw. von Essigsäureanhydrid bei 60°: CL., J., *Am.* **39**, 710. — Ammoniumsalz. *B.* Beim Einleiten von trocknem Ammoniak in eine alkoh. Rosocyaninlösung (J., CL.). Blauer Niederschlag. — Kaliumsalz. Blauer Niederschlag (J., CL.). — Bariumsalz. Blauer flockiger Niederschlag (J., CL.).

Bis-[3.4-dimethoxy-cinnamoyl]-methan, Curcumindimethyläther $C_{23}H_{24}O_6 = [(CH_3\cdot O)_2C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO-]_2CH_2$. *B.* In quantitativer Ausbeute beim Schütteln von Curcumin in alkalisch-methylalkoholischer Lösung mit Methyljodid bei Zimmertemperatur (JACKSON, CLARKE, *Am.* **45**, 57; vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 193). — Orangegelbe Nadeln (aus Methylalkohol). F: 135° (CI., S.), 137° (J., CL.). Löslich in Methylalkohol, Alkohol, Eisessig (CI., S.), Chloroform und Aceton (J., CL.). Unlöslich in Alkalien (CI., S.). Gibt mit $POCl_3$ eine tief blaurote Färbung (J., CL.).

Bis-[3-methoxy-4-acetoxy-cinnamoyl]-methan vom Schmelzpunkt 154°, Curcumindiacetat vom Schmelzpunkt 154°[1]) $C_{25}H_{24}O_8 = [(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO-]_2CH_2$. *B.* Aus Curcumin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbade (JACKSON, MENKE, *Am.* **6**, 78). — Gelbe Rosetten (aus Eisessig). F: 154°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und CS_2.

Bis-[3-methoxy-4-acetoxy-cinnamoyl]-methan vom Schmelzpunkt 170—171°, Curcumindiacetat vom Schmelzpunkt 170—171° $C_{25}H_{24}O_8 = [(CH_3\cdot CO\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO]_2CH_2$. *B.* In geringer Menge durch 3-stdg. Erhitzen von Curcumin mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid im Ölbade (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **30**, 193). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°.

Curcumin-O.O'-dicarbonsäure-dimethylester, Curcumin-dikohlensäure-dimethylester $C_{25}H_{24}O_{10} = [(CH_3\cdot CO_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO-]_2CH_2$. *B.* Aus Curcumin und Chlorameisensäuremethylester bei 0° in alkal. Lösung (MIŁOBEDZKA, V. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **43**, 2169). — Tiefgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 150°.

---

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung auf S. 555.

Curcumin-O.O'-dicarbonsäure-diäthylester, Curcumin-dikohlensäure-diäthylester $C_{27}H_{28}O_{10} = [(C_2H_5\cdot CO_2\cdot O)(CH_3\cdot O)C_6H_3\cdot CH:CH\cdot CO-]_2CH_2$. *B.* Aus Curcumin und Chlorameisensäureäthylester bei 0° in alkal. Lösung (M., v. K., L., *B.* **43**, 2169). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 149—150°.

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_6$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{19}H_{14}O_6$.

1. ***2.2'.4'.2''.4''-Pentaoxy-fuchson***[1]**, *Resaurin*** $C_{19}H_{14}O_6 = [(HO)_2C_6H_3]_2C:C<\begin{smallmatrix}CH=CH\\C(OH):CH\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Ameisensäure mit 2 Tln. Resorcin und 2 Tln. $ZnCl_2$ auf 140—145° (NENCKI, SCHMID, *J. pr.* [2] **23**, 547). — Hellziegelrotes, stark hygroskopisches amorphes Pulver. Kaum löslich in Äther, leicht in Alkohol (N., SCHM.). Wenig löslich in Essigsäure und verd. Mineralsäuren; löst sich in Alkalien mit gelbroter Farbe; die Lösung fluoresciert nicht (N., SCHM.). — Die Darstellung eines Acetyl- oder Benzoylderivates gelingt nicht (NENCKI, *J. pr.* [2] **25**, 279).

2. ***3.3'.4'.3''.4''-Pentaoxy-fuchson***[1] $C_{19}H_{14}O_6 = [(HO)_2C_6H_3]_2C:C<\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:C(OH)\end{smallmatrix}>CO$. *B.* Bei 15-stdg. Erhitzen von 5 Tln. Brenzcatechin mit 5 Tln. $ZnCl_2$ und 2 Tln. Ameisensäure auf 115° (CARO, *B.* **26**, 255). — Dunkelrote Blättchen (aus Äther-Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Leicht löslich in Alkalien.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{16}O_6$.

1. ***Verbindung*** $C_{20}H_{16}O_6 = \begin{smallmatrix}(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\\(HO)_2C_6H_3\end{smallmatrix}>C:C_6H_3(OH):O$ (?) s. *a.a.β*-Tris-[2.5-dioxy-phenyl]-äthan, Bd. VI, S. 1206.

2. ***Verbindung*** $C_{20}H_{16}O_6 = \begin{smallmatrix}(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\\(HO)_2C_6H_3\end{smallmatrix}>C:C_6H_3(OH):O$ (?) s. bei *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthan (aus Brenzcatechin), Bd. VI, S. 1206.

3. ***Verbindung*** $C_{20}H_{16}O_6 = \begin{smallmatrix}(HO)_2C_6H_3\cdot CH_2\\(HO)_2C_6H_3\end{smallmatrix}>C:C_6H_3(OH):O$ (?) s. bei *a.a.β*-Tris-[x.x-dioxy-phenyl]-äthan (aus Resorcin), Bd. VI, S. 1206.

4. ***2.4.6-Trioxy-3-[2.4-dioxy-benzyl]-1-benzoyl-benzol, 2.4.6-Trioxy-3-[2.4-dioxy-benzyl]-benzophenon*** $C_{20}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(OH)_3\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.6-Dioxy-4-methoxy-3-[2.4-dioxy-benzyl]-benzophenon, „Methylencotoinresorcin" $C_{21}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(OH)_2(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Formaldehyd, Cotoin (S. 419) und Resorcin (Verein. Chininfabr. ZIMMER, D. R. P. 104903; *C.* **1899** II, 1038). — Amorphes, gelbrotes, geschmackloses Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, auch in Natronlauge.

5. ***2.4.6-Trioxy-3-[2.5-dioxy-benzyl]-1-benzoyl-benzol, 2.4.6-Trioxy-3-[2.5-dioxy-benzyl]-benzophenon*** $C_{20}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(OH)_3\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$.

2.6-Dioxy-4-methoxy-3-[2.5-dioxy-benzyl]-benzophenon, „Methylencotoinhydrochinon" $C_{21}H_{18}O_6 = C_6H_5\cdot CO\cdot C_6H(OH)_2(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot C_6H_3(OH)_2$. *B.* Aus Formaldehyd, Cotoin und Hydrochinon (Verein. Chininfabr. Z., D. R. P. 104903; *C.* **1899** II, 1038). — Amorphes, geschmackloses, gelbliches Pulver. Schwer löslich in Chloroform und Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol.

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_6$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_6$.

1. ***Bis-[2-oxy-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)], Dioxy-bisdiketohydrinden*** $C_{18}H_{10}O_6 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C(OH)\cdot(HO)C<\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}>C_6H_4$. *B.* Durch Oxydation von Bisdiketohydrinden (Bd. VII, S. 897) mit H_2O_2 oder Kaliumpersulfat in alkal. Lösung (GABRIEL, LEUPOLD, *B.* **31**, 1164). Bei der Einw. von Alkali auf Dichlor-bisdiketohydrinden (G., L.). —

[1]) Bezifferung des Fuchsons s. Bd. VII, S. 520.

Citronengelbe zugespitzte Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 168—170°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Amylalkohol, leichter in Eisessig, Nitrobenzol und Äthylbenzoat. In Alkalien mit gelber Farbe löslich. — Liefert beim Kochen mit Wasser Phthalonsäure und α.γ-Diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 694) bezw. Anhydrobisdiketohydrinden (Bd. VII, S. 876). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Verbindung $C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C\overset{O}{\frown}C<\substack{CO\\CO}>C_6H_4$ (Syst. No. 2503).

Dimethoxy-bisdiketohydrinden $C_{20}H_{14}O_6$ = $C_6H_4<\substack{CO\\CO}>C(O\cdot CH_3)\cdot(CH_3\cdot O)C<\substack{CO\\CO}>C_6H_4$. *B.* Durch Einw. von verd. Salzsäure auf die aus Dichlor-bisdiketohydrinden und Natriummethylat entstehende Verbindung $C_{21}H_{17}O_7Na$ (Bd. VII, S. 898) (G., L., *B.* **31**, 1168). — Tafeln (aus Aceton + Ligroin), die sich bei ca. 150° gelb färben, gegen 160° sintern und bei 175—180° schmelzen. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (S. 482).

2. ***1.2.9.x- oder 1.2.10.x-Tetraoxy-naphthacenchinon***[1]) $C_{18}H_{10}O_6 = C_{18}H_6(:O)_2(OH)_4$.

Trioxy-methoxy-naphthacenchinon[1]) $C_{19}H_{12}O_6 = C_{18}H_6(:O)_2(OH)_3(O\cdot CH_3)$. *B.* Man erwärmt die (aus Hemipinsäureanhydrid und α-Naphthol erhältliche) Dimethoxy-[oxy-naphthoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1461) mit konz. Schwefelsäure (BENTLEY, FRIEDL, WEIZMANN, *Soc.* **91**, 1592). — Dunkelrotes Pulver (aus Nitrobenzol). F: 260° (unscharf). — Löst sich in Alkali mit bläulichroter Farbe.

2. 9.10.x.x-Tetraoxy-x.x-dimethyl-naphthacenchinon[1]) $C_{20}H_{14}O_6$ =

[Strukturformeln: Naphthacenchinon mit Substituenten CH₃, OH, HO, OH, CH₃, ·OH — oder — OH, OH, CH₃, OH, OH, ·CH₃]

B. Aus Dioxydimethyläthindiphthalid (Syst. No. 2842) oder dessen Dicarbonsäure [erhältlich aus Cochenillesäureanhydrid (s. nebenstehende Formeln), Bernsteinsäure und Bernsteinsäureanhydrid] und Natriummethylat bei 140—145° (LIEBERMANN, VOSWINCKEL, *B.* **37**, 3347). — Rote Nadeln. Schmilzt oberhalb 330°. Sehr wenig löslich in organischen Mitteln. Die rote alkoh. Lösung fluoresciert orange. Die alkal. Lösung ist cochenillerot. — Färbt die gewöhnlichen Beizen sehr schwach an.

[Strukturformeln: Cochenillesäureanhydrid (OH, CO, O, CO, CH₃, CO₂H) oder (CO₂H, HO, CO, O, CO, CH₃)]

3. Benzaldiprotocatechualdehyd $C_{21}H_{16}O_6 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_2(OH)_2\cdot CHO]_2$.

Benzaldivanillin $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5\cdot CH[C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CHO]_2$. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 20 g Vanillin mit 6,5 ccm Benzaldehyd und 10 g Chlorzink auf 114° bis 116° (ROGOW, *B.* **34**, 3882). — Mikroskopische Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 221,5° bis 222,5° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, unlöslich in Natriumdicarbonat.

Benzal-bis-vanillintriacetat $C_{35}H_{36}O_{14} = C_6H_5\cdot CH[C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)(O\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)_2]_2$. *B.* Aus Benzaldivanillin und Essigsäureanhydrid + 1 Tropfen konz. Schwefelsäure (R., *B.* **34**, 3883). — Krystalle (aus 60—70%igem Alkohol). F: 159,5—162,5° (korr.).

[3-Nitro-benzal]-di-vanillin $C_{23}H_{19}O_8N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(OH)(O\cdot CH_3)\cdot CHO]_2$. *B.* Durch Erwärmen von Vanillin mit m-Nitro-benzaldehyd und $ZnCl_2$ (R., *B.* **35**, 1962; **36**, 3977 Anm.). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 266,5° (korr.) (Zers.). Schwer löslich. Lösung in Alkalien gelb, in konz. Schwefelsäure grünlichgelb.

[3-Nitro-benzal]-bis-vanillinmethyläther, [3-Nitro-benzal]-di-veratrumaldehyd $C_{25}H_{23}O_8N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_2(O\cdot CH_3)_2\cdot CHO]_2$. *B.* Analog der entsprechenden 4-Nitro-Verbindung (R., *B.* **36**, 3977). — Sechsseitige Prismen (aus verd. Alkohol). F: 181—183° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, schwer in heißem Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. — Reduziert FEHLINGsche Lösung nur sehr schwach.

---

[1]) Bezifferung des Naphthacenchinons s. Bd. VII, S. 826.

[3-Nitro-benzal]-bis-vanillintriacetat $C_{35}H_{35}O_{16}N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 154—155° (korr.); leicht löslich in Benzol, schwerer in heißem Alkohol, schwer in siedendem Äther, sehr wenig in Ligroin (R., *B.* **35**, 1963).

[4-Nitro-benzal]-di-vanillin $C_{23}H_{19}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CHO]_2$. *B.* Durch Erwärmen von Vanillin mit p-Nitro-benzaldehyd und $ZnCl_2$ (R., *B.* **35**, 1961). — Blättchen (aus Aceton + Wasser). F: 276° (korr.) (Zers.). Schwer löslich. Lösung in Alkalien gelb, in konz. Schwefelsäure grünlichgelb.

[4-Nitro-benzal]-bis-vanillinmethyläther, [4-Nitro-benzal]-di-veratrumaldehyd $C_{25}H_{23}O_8N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CHO]_2$. *B.* Aus [4-Nitro-benzal]-di-vanillin mit Methyljodid in methylalkoh.-alkal. Lösung (R., *B.* **36**, 3975). — Farblose Prismen (aus Alkohol und Wasser). F: 186—188° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Chloroform, löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung schwach.

[4-Nitro-benzal]-bis-[vanillin-methyläther-diacetat], [4-Nitro-benzal]-bis-veratrumaldehyddiacetat $C_{33}H_{35}O_{14}N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_2(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2$. Weiße Nadeln (aus Essigester und Ligroin). F: 186—188° (korr.); leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in heißem Benzol (R., *B.* **36**, 3976).

[4-Nitro-benzal]-bis-vanillintriacetat $C_{35}H_{35}O_{16}N = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2]_2$. Mikroskopische Prismen (aus Aceton + Petroläther). F: 205,5—207° (R., *B.* **35**, 1962).

4. α.ε-Dioxo-γ-phenyl-α.ε-bis-[2.4-dioxy-phenyl]-pentan, ω.ω'-Benzal-di-resacetophenon $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2]_2$.

α.ε-Dioxo-γ-phenyl-α.ε-bis-[2-oxy-4-äthoxy-phenyl]-pentan, ω.ω'-Benzal-bis-[resacetophenonmonoäthyläther] $C_{27}H_{28}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)(O \cdot C_2H_5)]_2$. *B.* Durch Einleiten von HCl in eine alkoh. Lösung von Benzaldehyd und Resacetophenon-4-äthyläther (S. 268) (BLUMSTEIN, V. KOSTANECKI, *B.* **33**, 1481). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 211°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

α.ε-Dioxo-γ-phenyl-α.ε-bis-[4-äthoxy-2-acetoxy-phenyl]-pentan, ω.ω'-Benzal-bis-[resacetophenon-äthyläther-acetat] $C_{31}H_{32}O_8 = C_6H_5 \cdot CH[CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5)]_2$. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 138—139° (BL., V. K., *B.* **33**, 1482).

l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_6$.

1. 3.3'-Dioxy-dinaphthyl-(2.2')-dichinon-(1.4; 1'.4'), Bis-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)] $C_{20}H_{10}O_6$, s. nebenst. Formel. *B.* Beim Erhitzen von Dinaphthyl-(2.2')-dichinon (1.4; 1'.4') (Bd. VII, S. 902) mit 5%iger Kalilauge auf dem Wasserbade (CHATTAWAY, *Soc.* **67**, 662). — Dunkelrote Krusten (aus Alkohol). Schmilzt gegen 215°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester. — Bei der Oxydation durch alkal. Permanganatlösung entsteht Phthalsäure.

CO—C————C—CO
C·OH HO·C
CO CO

2. α.α-Bis-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-äthan, 2.2'-Äthyliden-bis-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)] $C_{22}H_{14}O_6$ s. nebenst. Formel. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit Acetaldehyd und Alkohol auf 100° (HOOKER, CARNELL, *Soc.* **65**, 82). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 190°. Löst sich in verd. Natronlauge carminrot.

CO—C—CH(CH₃)—C—CO
C·OH HO·C
CO CO

3. 4.6-Dioxy-1.3-bis-[4-oxy-cinnamoyl]-benzol, 4.6-Bis-[4-oxy-cinnamoyl]-resorcin $C_{24}H_{18}O_6 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO)_2C_6H_2(OH)_2$.

4.6-Dioxy-1.3-bis-[4-methoxy-cinnamoyl]-benzol, 4.6-Bis-[4-methoxy-cinnamoyl]-resorcin $C_{26}H_{22}O_6 = (CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH{:}CH \cdot CO)_2C_6H_2(OH)_2$. *B.* Aus 4.6-Diacetoresorcin und Anisaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von NaOH (EIJKMAN, BERGEMA, HENRARD, *C.* **1905 I**, 816). — Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 204°.

m) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-32}O_6$.

2.7-Dioxy-1.8-bis-[4-oxy-benzoyl]-naphthalin $C_{24}H_{16}O_6 = (HO)_2C_{10}H_4(CO \cdot C_6H_4 \cdot OH)_2$.

2.7-Dimethoxy-1.8-bis-[4-methoxy-benzoyl]-naphthalin, 2.7-Dimethoxy-1.8-di-anisoyl-naphthalin $C_{28}H_{24}O_6 = (CH_3 \cdot O)_2C_{10}H_4(CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Oxydation des 3.8-Dimethoxy-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-acenaphthylens (Bd. VI, S. 1184) mit Chromsäure in Essigsäure bei 50—60° (BESCHKE, *A.* **369**, 195). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207°. — Liefert mit Zinkstaub und alkoh. Kali 1.2-Dioxy-3.8-dimethoxy-1.2-bis-[4-methoxy-phenyl]-acenaphthen.

n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-34}O_6$.

1. **Verbindung** $C_{22}H_{10}O_6$, s. nebenstehende Formel, s. bei 1.4-Dioxy-naphthoesäure-(2) (Syst. No. 1118).

2. **9-Oxy-10-oxo-9-[2.4-dioxy-phenyl]-naphthacen-chinon-dihydrid-(9.10)**[1], **„Resorcin-naphthacen-dichinon"** $C_{24}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Resorcin und Naphthacendichinon mit Eisessig auf dem Wasserbade (VOSWINCKEL, *B.* **42**, 464). — Rotbraunes Krystallpulver (aus siedendem Eisessig). F: 234° Sehr wenig löslich in siedendem Eisessig. Löslich in kohlensauren Alkalien mit braunroter Farbe.

o) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-38}O_6$.

ω.ω-Bis-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-toluol, 2.2'-Benzal-bis-[3-oxy-naphthochinon-(1.4)] $C_{27}H_{16}O_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^3/_4$-stdg. Kochen von 8 g 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit 8 g Benzaldehyd und 24 ccm Alkohol (ZINCKE, THELEN, *B.* **21**, 2203; HOOKER, CARNELL, *Soc.* **65**, 79). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 230° (H., C.). Kaum löslich in Ligroin, sonst leicht löslich (Z., TH.). — Beim Kochen mit konz. Salzsäure + Eisessig entsteht das Anhydrid $C_{27}H_{14}O_5$ (Syst. No. 2503) (H., C.). — Das charakteristische Dinatriumsalz ist ein schwer lösliches, dunkelcarminrotes Krystallpulver (Z., TH.; H., C.).

p) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-42}O_6$.

Bis-[1-oxy-anthrachinon-(9.10)-yl-(2)] $C_{28}H_{14}O_6$, s. nebenstehende Formel[2]. *B.* Man verschmilzt 1-Oxy-anthrachinon mit KOH unter Zusatz von etwas Wasser bei 200—260°, bis kein unverändertes 1-Oxy-anthrachinon mehr nachweisbar ist, verdünnt, kocht bei Luftzutritt, filtriert den Niederschlag (wohl die Kaliumverbindung) ab und verreibt ihn mit verd. Mineralsäure (BAYER & Co., D. R. P. 167461; *C.* **1906** I, 1068; *Frdl.* **8**, 239). — Goldgelbe Nadeln (aus siedendem Methyldiphenylamin). Äußerst schwer löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe. Gibt, fein verteilt, beim Kochen mit Natronlauge ein dunkleres krystallisiertes Natriumsalz.

[1]) Bezifferung des Naphthacenchinons s. Bd. VII, S. 826.

[2]) Die Konstitution der Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin dieses Handbuches [1. I. 1910] von SCHOLL, SCHWINGER, DISCHENDORFER (*B.* **52**, 2254) bewiesen.

6. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_7$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_7$.

1. ***2.3.4.2'.3'.4'-Hexaoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.3.4.2'.3'.4'-Hexaoxy-α-oxo-ditan, Bis-[2.3.4-trioxy-phenyl]-keton, 2.3.4.2'.3'.4'-Hexaoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_7 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Pyrogallol-carbonsäure-(4) durch Erhitzen in Gegenwart eines Kondensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; *Frdl.* **2**, 482; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 50451; *Frdl.* **2**, 483). — Gelbe Nadeln. F: 238°. Die alkal. Lösung verändert sich nicht an der Luft.

2. ***2.3.4.3'.4'.5'-Hexaoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.3.4.3'.4'.5'-Hexaoxy-α-oxo-ditan, [2.3.4-Trioxy-phenyl]-[3.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 2.3.4.3'.4'.5'-Hexaoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_7 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* Aus Pyrogallol und Gallussäure durch Erhitzen in Gegenwart eines Kondensationsmittels (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 49149; *Frdl.* **2**, 482; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 50451; *Frdl.* **2**, 483). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 270°. Die alkal. Lösung oxydiert sich leicht an der Luft.

2-Oxy-3.4.3'.4'.5'-pentamethoxy-benzophenon $C_{18}H_{20}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid und Pyrogalloltrimethyläther in CS_2 in Gegenwart von $AlCl_3$ (PERKIN, WEIZMANN, *Soc.* **89**, 1665). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 133—134°. In Alkali mit intensiv gelber Farbe löslich. Die alkoh. Lösung gibt mit $FeCl_3$ blutrote Färbung.

2.3.4.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzophenon $C_{19}H_{22}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2-Oxy-3.4.3'.4'.5'-pentamethoxy-benzophenon mit Alkali und Dimethylsulfat (P., W., *Soc.* **89**, 1665). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 121°.

2-Oxy-3.4.3'.4'.5'-pentamethoxy-benzophenon-oxim $C_{18}H_{21}O_7N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_2(OH)(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Oxy-3.4.3'.4'.5'-pentamethoxy-benzophenon, salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge (P., W., *Soc.* **89**, 1665). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178—179°.

3. ***2.4.6.3'.4'.5'-Hexaoxy-α-oxo-diphenylmethan, 2.4.6.3'.4'.5'-Hexaoxy-α-oxo-ditan, [2.4.6-Trioxy-phenyl]-[3.4.5-trioxy-phenyl]-keton, 2.4.6.3'.4'.5'-Hexaoxy-benzophenon*** $C_{13}H_{10}O_7 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.6.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzophenon $C_{19}H_{22}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 3.4.5-Trimethoxy-benzoylchlorid und Phloroglucintrimethyläther bei Gegenwart von $AlCl_3$ (v. KOSTANECKI, TAMBOR, *B.* **39**, 4024). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 122°. — Wird durch Zinkstaub und Alkali zu 2.4.6.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzhydrol reduziert.

2. 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-α-oxo-dibenzyl, [3.4.5-Trioxy-phenyl]-[3.4.5-trioxy-benzyl]-keton, 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-desoxybenzoin $C_{14}H_{12}O_7 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$.

3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-desoxybenzoin $C_{20}H_{24}O_7 = (CH_3 \cdot O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Man setzt zu einer heißen Lösung von 3.4.5.3'.4'.5'-Hexamethoxy-benzil (S. 565) in Eisessig so lange Zinkstaub hinzu, bis die gelbgrüne Lösung farblos geworden ist (MARX, *A.* **263**, 255). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161—162°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_7$.

1. 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-9-oxo-anthracen-dihydrid-(9.10), 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthron-(9) bezw. 1.2.3.5.6.7.9-Heptaoxy-anthracen, 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthranol-(9) $C_{14}H_{10}O_7 = (HO)_3C_6H<\begin{smallmatrix}CO\\CH_2\end{smallmatrix}>C_6H(OH)_3$

bezw. $(HO)_3C_6H\left\{\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\right\}C_6H(OH)_3$. *B.* Beim Kochen von Rufigallussäure (S. 567) mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und etwas weißem Phosphor (KLOBUKOWSKI,

B. **9**, 1258). — Gelbes Krystallpulver. Löst sich in keinem Lösungsmittel unzersetzt. — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen. Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein aus Eisessig in gelben Nadeln krystallisierendes Acetylderivat.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{12}O_7$.

1. ***a.γ-Dioxo-a-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.6.3'.4'-Pentaoxy-dibenzoylmethan, 2.4.6-Trioxy-ω-[3.4-dioxy-benzoyl]-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_7 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

2.4.6.3'.4'-Pentamethoxy-dibenzoylmethan, 2.4.6-Trimethoxy-ω-[3.4-dimethoxy-benzoyl]-acetophenon $C_{20}H_{22}O_7 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Veratrumsäureäthylester mit 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon und Natrium auf 120°, bis alles Metall verschwunden ist (DILLER, v. KOSTANECKI, *B.* **34**, 1449; vgl. v. K., RÓŻYCKI, TAMBOR, *B.* **33**, 3415). — Krystallwarzen oder -krusten (aus Alkohol). F: 112—113,5° (D., v. K.). — Liefert durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure Luteolin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2568) (v. K., R., T.). $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung schmutzigrot (D., v. K.).

2.4.6.3'-Tetramethoxy-4'-äthoxy-dibenzoylmethan, 2.4.6-Trimethoxy-ω-[3-methoxy-4-äthoxy-benzoyl]-acetophenon $C_{21}H_{24}O_7 = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methoxy-4-äthoxy-benzoesäure-äthylester mit 2.4.6-Trimethoxy-acetophenon und Natrium auf 120° (DILLER, v. KOSTANECKI, *B.* **34**, 1450). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 106—107°. — Wird beim Eintragen in warme Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in 5.7.3'-Trimethoxy-4'-äthoxy-flavon (O = 1) übergeführt. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung schmutzig rot.

2. ***a.γ-Dioxo-a-[2.4-dioxy-phenyl]-γ-[3.4.5-trioxy-phenyl]-propan, 2.4.3'.4'.5'-Pentaoxy-dibenzoylmethan, 3.4.5-Trioxy-ω-[2.4-dioxy-benzoyl]-acetophenon*** $C_{15}H_{12}O_7 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

3'.4'.5'-Trimethoxy-2.4-diäthoxy-dibenzoylmethan, 3.4.5-Trimethoxy-ω-[2.4-diäthoxy-benzoyl]-acetophenon $C_{22}H_{26}O_7 = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch $^1/_2$-stdg. Erwärmen einer Lösung von 5 g Resacetophenon-diäthyläther in 15 g 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure-äthylester mit 1,5 g Natrium und Umkrystallisieren der sich beim Erkalten abscheidenden gelatinösen Masse aus Eisessig-Alkohol (v. KOSTANECKI, PLATTNER, *B.* **35**, 2545). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132,5°. — Liefert bei längerem Kochen mit Jodwasserstoffsäure 7.3'.4'.5'-Tetraoxy-flavon (O = 1) (Syst. No. 2568). — $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung schmutzig rot.

3. α.γ-Dioxo-β-äthyl-α-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, α-[3.4-Dioxy-benzoyl]-α-[2.4.6-trioxy-benzoyl]-propan, 2.4.6-Trioxy-α-[3.4-dioxy-benzoyl]-butyrophenon $C_{17}H_{16}O_7 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

α-[3-Methoxy-4-äthoxy-benzoyl]-α-[2.4.6-trimethoxy-benzoyl]-propan, 2.4.6-Trimethoxy-α-[3-methoxy-4-äthoxy-benzoyl]-butyrophenon $C_{23}H_{28}O_7 = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen einer alkoh. Lösung des 2.4.6 3'-Tetramethoxy-4'-äthoxy-dibenzoylmethan mit Äthyljodid und Kalihydrat (v. KOSTANECKI, RÓŻYCKI, *B.* **34**, 3720). — Blättchen (aus Alkohol). F: 132—133°. — Geht durch mehrstündiges Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure in 5.7.3'.4'-Tetraoxy-3-äthyl-flavon (O = 1) über.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_7$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_7$.

1. ***1.2.3.5.7-Pentaoxy-anthrachinon, 5.7-Dioxy-anthragallol*** $C_{14}H_8O_7 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Entsteht neben Rufigallussäure und Anthrachryson bei 10 bis 15 Minuten langem Erhitzen eines Gemisches gleichmolekularer Mengen Gallussäure und 3.5-Dioxy-benzoesäure mit seiner 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure auf 160—170°. Man fällt mit Wasser und zieht den Niederschlag mit Alkohol aus. Die in den Alkohol übergegangenen Oxyanthrachinone werden in Acetylderivate übergeführt und diese mit kochendem Alkohol behandelt. Hierbei löst sich nur das Acetylderivat des Dioxyanthragallols; es wird

durch kalte konz. Schwefelsäure verseift (NOAH, *B.* **19**, 751; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, N., *A.* **240**, 273). — Rote Säulen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 360° (N.; L., v. K., N.). Sublimiert unter geringer Verkohlung in gelbroten Blättchen (N.; L., v. K., N.). Fast unlöslich in heißem Wasser und in Benzol, Chloroform und Ligroin, schwer löslich in Äther und Eisessig, leicht in siedendem Aceton und Alkohol (N.; L., v. K., N.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (N.). Verhalten gegen rauchende Schwefelsäure: BAYER & Co., D. R. P. 69013; *Frdl.* **3**, 204. Löst sich in verd. Alkalien mit braungelber, in konz. Alkalien mit grüner Farbe (L., v. K., N.; vgl. N.). Färbt gebeizte Zeuge wie Rufigallussäure (N.; L., v. K., N.).

1.2.3.5.7-Pentaacetoxy-anthrachinon $C_{24}H_{18}O_{12} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 5.7-Dioxy-anthragallol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NOAH, *B.* **19**, 754; LIEBERMANN, v. KOSTANECKI, N., *A.* **240**, 275). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 229°. Leicht löslich in heißem Eisessig und in heißem Alkohol, fast gar nicht in der Kälte.

2. ***1.2.3.5.6- oder 1.2.3.7.8-Pentaoxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_7 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H(OH)_3$.

Dimethyläther, Trioxy-dimethoxy-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_7 = (O:)_2C_{14}H_3(OH)_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Aus der (aus Pyrogalloltrimethyläther und Hemipinsäureanhydrid in CS_2 mittels $AlCl_3$ erhältlichen) Oxy-tetramethoxy-benzophenoncarbonsäure (Syst. No. 1492) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von etwas Borsäure auf 140° (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* **93**, 438). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: 230°. Löst sich in Natronlauge oder Sodalösung mit rotvioletter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tief violett. Ist ein Beizenfarbstoff.

3. ***1.2.4.5.8-Pentaoxy-anthrachinon, Alizarincyanin R, Alizarinpentacyanin*** $C_{14}H_8O_7 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Aus 1.2.5-Trioxy-anthrachinon (S. 512) durch Oxydation mit MnO_2 in konz. Schwefelsäure, Eingießen in Wasser und Reduktion des abgeschiedenen Zwischenproduktes („Alizarinpentacyaninchinon", S. 564) mit SO_2 (BAYER & Co., D. R. P. 68114; *Frdl.* **3**, 220). Aus Alizarinbordeaux (S. 549) durch Oxydation mit MnO_2 in konz. Schwefelsäure, Eingießen in Wasser und Aufkochen (SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 242; GATTERMANN, *J. pr.* [2] **43**, 250; B. & Co., D. R. P. 62018; *Frdl.* **3**, 212). Bei dieser Reaktion entsteht als Zwischenprodukt „Alizarinpentacyaninchinon", das durch Kochen seiner wäßr. Lösung eventuell unter Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure (SCH.; B. & Co., D. R. P. 62505; *Frdl.* **3**, 214) oder besser durch Behandlung mit SO_2 (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 217) in Alizarincyanin R übergeht. Aus Purpurinbordeaux (S. 549) durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure, Eingießen in Wasser und Aufkochen (SCH., *J. pr.* [2] **43**, 242; B. & Co., D. R. P. 62506; *Frdl.* **3**, 215). — *Darst.* Aus Alizarinbordeaux: B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 216, 218). — Bronzefarbene Blättchen (aus Nitrobenzol). Destilliert unzersetzt (G.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und fluoresciert rot (SCH.). — Alizarinpentacyanin gibt bei der Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur „Alizarinpentacyaninchinon" (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 217). Läßt sich durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt, Lösen in Wasser und Aufkochen in 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (S. 569) überführen (B. & Co., D. R. P. 69388; *Frdl.* **3**, 211). Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 190°, Eingießen der Schmelze in Wasser und Aufkochen 1.2.4.5.6.8- und 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon (S. 571) (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 216). Wird durch Behandlung mit 20%iger rauchender Schwefelsäure bei 100—120° in eine Sulfonsäure übergeführt (B. & Co., D. R. P. 62505; *Frdl.* **3**, 214). Überführung von Alizarinpentacyanin in einen amidierten Alizarinfarbstoff durch Einw. von wäßr. Ammoniak: B. & Co., D. R. P. 72204; *Frdl.* **3**, 240. Sulfurierung dieses Farbstoffs: B. & Co., D. R. P. 97637; *Frdl.* **5**, 290. Alizarinpentacyanin wird in ammoniakalischer Lösung durch Luftsauerstoff zu einem stickstoffhaltigen Farbstoff oxydiert (B. & Co., D. R. P. 68112; *Frdl.* **3**, 238). Derselbe oder ein sehr ähnlicher Farbstoff entsteht bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat in ammoniakalischer Lösung (B. & Co., D. R. P. 79680; *Frdl.* **4**, 306). Überführung von Alizarinpentacyanin in einen wasserlöslichen Farbstoff durch Einw. von Salpetersäure: B. & Co., D. R. P. 70782; *Frdl.* **3**, 266. Überführung von Alizarinpentacyanin in einen wasserlöslichen Farbstoff durch Behandlung mit Formaldehyd und Natriumsulfit in Gegenwart von Alkali: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 192484; *C.* **1908** I, 572. Alizarinpentacyanin gibt auf Tonerdebeize violette, auf Chrombeize blaue Farbtöne (SCH.).

1.2.4.5.8-Pentaacetoxy-anthrachinon $C_{24}H_{18}O_{12} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2(CO)_2C_6H(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. Blätter (aus Benzol) (GATTERMANN, *J. pr.* [2] **43**, 250).

4. ***1.2.4.6.8-Pentaoxy-anthrachinon*** $C_{14}H_8O_7 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H(OH)_3$.

5-Nitro-1.2.4.6.8-pentaoxy-anthrachinon $C_{14}H_7O_9N = (HO)_2(O_2N)C_6H(CO)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Aus 4.8-Dinitro-anthrachryson (S. 553) mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 125579; *C.* **1901** II, 1189). — Schwer löslich in Wasser. Löslich

in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe. Färbt tonerdegebeizte Wolle bordeauxrot, chromgebeizte Wolle stumpf violett.

2. **α.β.γ-Trioxo-α-[4-oxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, [4-Oxy-phenyl]-[2.4.6-trioxy-phenyl]-triketon** $C_{15}H_{10}O_7 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

α.γ-Dioxo-β-oximino-α-[4-methoxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan $C_{19}H_{19}O_7N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Zufügen von etwas Salzsäure zu einer mit Amylnitrit versetzten Lösung des 2.4.6.4'-Tetramethoxy-dibenzoylmethans in Chloroform (DILLER, v. KOSTANECKI, *B.* **34**, 1450). — Gelbe Prismen (aus Eisessig-Alkohol). F: 189° (Gasentwicklung). Lösung in konz. Schwefelsäure orange.

d) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-22}O_7$.

5.6.8-Trioxy-anthradichinon-(1.4; 9.10) („Alizarinpentacyaninchinon") $C_{14}H_6O_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.5-Trioxy-anthrachinon (S. 512) durch Oxydation mit Braunstein und konz. Schwefelsäure bei 20—25° (BAYER & Co., D. R. P. **68**114; *Frdl.* **3**, 221). Aus Alizarinbordeaux (S. 549) durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 217; vgl. B. & Co., D. R. P. 62505; *Frdl.* **3**, 214). Aus Alizarinpentacyanin (S. 563) durch Oxydation in saurer oder alkal. Lösung (B. & Co., D. R. P. 66153). — Dunkelvioletter Niederschlag. In kaltem Wasser mit violetter Farbe merklich löslich (B. & Co., D. R. P. 66153). — Gibt bei der Oxydation mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 119756; *Frdl.* **6**, 346). Geht bei der Reduktion mit SO_2 in Alizarinpentacyanin über (B. & Co., D. R. P. 66153; vgl. B. & Co., D. R. P. 68114; *Frdl.* **3**, 220). Gibt bei Einw. von wäßr. Ammoniak einen stickstoffhaltigen Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 62019, 68112; *Frdl.* **3**, 235, 237). Sulfurierung dieses Farbstoffs: B. & Co., D. R. P. 65569; *Frdl.* **3**, 236. Kondensation von „Alizarinpentacyaninchinon" mit Phenolen und aromatischen Oxycarbonsäuren: B. & Co., D. R. P. 70234; *Frdl.* **3**, 230.

e) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-26}O_7$.

Tetraoxy-[anhydro-bis-(α.γ-diketo-hydrinden)], Tetraoxybindon $C_{18}H_{10}O_7 =$

oder

Tetramethyläther $C_{22}H_{18}O_7 = C_{18}H_6O_3(O \cdot CH_3)_4$. *B.* Aus 4.5-Dimethoxy-1.3-dioxohydrinden durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder längeres Kochen mit verd. Säuren (LANDAU, *B.* **31**, 2093). — Gelbe Nädelchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 205° (Zers.); löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin; in verd. Alkali und Ammoniak mit roter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe löslich (L., *B.* **31**, 2093). — Beim 5-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° entsteht Trisdioxybenzoylen-benzol (S. 575) (L., *B.* **31**, 2094; **33**, 2440; vgl. MICHAEL, *B.* **39**, 1908).

f) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-40}O_7$.

Oxy-trisdiketohydrinden $C_{27}H_{14}O_7$, s. *nebenst.* Formel. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht durch Kochen von Trisdiketohydrinden (Bd. VII, S. 910) mit überschüssigem Kali bei Luftzutritt (LIEBERMANN, LANDAU, *B.* **34**, 2150; vgl. L., FLATOW, *B.* **33**, 2436). — Tiefrotes Pulver vom Schmelzpunkt 218—219° (Zers.), das durch Umkrystalli-

sieren aus Eisessig in honiggelbe, bezw. fast farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 225° bis 228° (Zers.) übergeht. Die rote Modifikation ist in warmem Wasser leicht und in kaltem Chloroform sehr leicht löslich, die gelbe Modifikation in Wasser unlöslich, in siedendem Chloroform sehr wenig löslich; in Aceton ist die gelbe Substanz leichter löslich als die rote (LI., LA.). Durch Verdunsten einer Acetonlösung der roten Modifikation entsteht die gelbe Verbindung; letztere geht dagegen durch Kochen mit sehr verd. Essigsäure in die rote Substanz über (LI., LA.). Aus der gelbroten Lösung der gelben Modifikation in Alkalien, Ammoniak und wäßr. Pyridin fällen Säuren die rote Modifikation aus (LI., LA.). — $K_2C_{27}H_{12}O_7$. Rotes, goldglänzendes Pulver (LI., LA.). — $BaC_{27}H_{12}O_7$. Orangeroter Niederschlag. Wird bei 110° unter Wasserverlust carminrot. Ziemlich leicht löslich in Wasser (LI., LA.).

7. Oxy-oxo-Verbindungen mit 8 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_8$.

1.1′-Dioxy-2.4.6.2′.4′6′-hexaoxo-3.3.5.5.3′.3′.5′.5′-oktamethyl-dicyclohexyl-(1.1′) $C_{20}H_{26}O_8 = \left[OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CO\\C(CH_3)_2\cdot CO\end{matrix}>C(OH)-\right]_2$.

1.1′-Dimethoxy-2.4.6.2′.4′.6′-hexaoxo-3.3.5.5.3′.3′.5′.5′-oktamethyl-dicyclohexyl-(1.1′), „Dehydro-bis-tetramethyliretol" $C_{22}H_{30}O_8 = \left[OC<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot CO\\C(CH_3)_2\cdot CO\end{matrix}>C(O\cdot CH_3)-\right]_2$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung der Natriumverbindung des „Tetramethyliretols" (S. 375) mit $FeCl_3$ (DE LAIRE, TIEMANN, *B.* **26**, 2034). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_8$.

1. 3.4.5.3′.4′.5′-Hexaoxy-*α.α′*-dioxo-dibenzyl, Bis-[3.4.5-trioxy-phenyl]-diketon, 3.4.5.3′.4′.5′-Hexaoxy-benzil $C_{14}H_{10}O_8 = (HO)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3$.

3.4.5.3′.4′.5′-Hexamethoxy-benzil $C_{20}H_{22}O_8 = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Eintragen von 200 g $2^1/_2$%igem Natriumamalgam in eine durch verd. Schwefelsäure stets schwach sauer gehaltene Lösung von 5 g 3.4.5-Trimethoxy-benzamid in 500 ccm Wasser und 150 ccm Alkohol, neben 3.4.5-Trimethoxy-benzylalkohol (Bd. VI, S. 1159) und *α.α′*-Dioxy-3.4.5.3′.4′.5′-hexamethoxy-dibenzyl (Bd. VI, S. 1209) (MARX, *A.* **263**, 253; HEFFTER, CAPELLMANN, *B.* **38**, 3636). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (M.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol (M.). — Wird durch Zinkstaub und Eisessig zu 3.4.5.3′.4′.5′-Hexamethoxy-desoxybenzoin reduziert (M.). Gibt beim Kochen mit Kalilauge 3.4.5.3′.4′.5′-Hexamethoxy-benzilsäure (Syst. No. 1219) (M.). Zerfällt bei der Einw. von Soda und Cyankalium in Alkohol unter Bildung von 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd und 3.4.5-Trimethoxy-benzoesäure (H., C.).

3.4.5.3′.4′.5′-Hexamethoxy-benzil-monoxime $C_{20}H_{23}O_8N = (CH_3\cdot O)_3C_6H_2\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf eine alkoh. Lösung des 3.4.5.3′.4′.5′-Hexamethoxy-benzils entstehen zwei stereoisomere Monoxime, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Benzol trennen lassen (HEFFTER, CAPELLMANN, *B.* **38**, 3637).

α-Oxim. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158°. Unlöslich in Benzol.

β-Oxim. Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 138°. Löslich in Benzol.

2. 2.4.6.2′.4′.6′-Hexaoxy-3¹.3′¹-dioxo-3.3′-dimethyl-diphenylmethan, Methylendiphloroglucinaldehyd $C_{15}H_{12}O_8 = (HO)_3(OHC)C_6H\cdot CH_2\cdot C_6H(CHO)(OH)_3$.

Hexamethyläther $C_{21}H_{24}O_8 = (CH_3\cdot O)_3(OHC)C_6H\cdot CH_2\cdot C_6H(CHO)(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung des 2.4.6-Trimethoxy-benzaldehyds mit 40%iger Formaldehydlösung und Salzsäure (HERZIG, WENZEL, GEHRINGER, *M.* **24**, 872). — Hygroskopische Nadeln. F: 154—155°. Leicht löslich in Benzol und Xylol, sehr wenig in Methylalkohol, etwas leichter in Alkohol.

3. **α.δ-Dioxo-α.δ-bis-[2.3.4-trioxy-phenyl]-butan, α.β-Bis-[2.3.4-trioxy-benzoyl]-äthan, Hexaoxy-diphenacyl, Digallacyl** $C_{16}H_{14}O_8 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$. *B.* 10 g Bernsteinsäureanhydrid und 20 g Pyrogallol werden zunächst auf ca. 150° erhitzt, worauf man ca. 8 g geschmolzenes $ZnCl_2$ hinzufügt; aus der Lösung der Schmelze in mit Salzsäure angesäuertem kaltem Wasser scheidet sich nach 2-tägigem Stehen das Rohdigallacyl ab, das aus Alkohol umkrystallisiert wird (v. GEORGIEVICS, *M.* **20**, 456). — Nadeln (aus Alkohol); Krystalle (aus Eisessig). In Alkohol sehr wenig löslich, in anderen üblichen Solvenzien meist fast unlöslich. Färbt sich bei ca. 270° dunkler, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Natriumdicarbonatlösung. Löslich in Sodalösung und starker Natronlauge mit gelber Farbe. Die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure verändert beim gelinden Erwärmen sowie auf Zusatz von $FeCl_3$ die gelbe Farbe in intensives Violett; beim vorsichtigen Verdünnen dieser violetten Lösung scheiden sich grüne, in Wasser leicht lösliche Flocken ab, die sich in konz. Schwefelsäure wieder mit violetter Farbe lösen.

α.β-Bis-[2.3.4-triacetoxy-benzoyl]-äthan $C_{28}H_{26}O_{14} = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$. *B.* Beim mehrstündigen Kochen von Digallacyl (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (v. G., *M.* **20**, 458). — Prismen (aus Eisessig + Alkohol). Schmilzt bei 170—171°, einige Grade früher zusammensinternd. Unlöslich in Sodalösung. Gibt mit konz. Schwefelsäure die gleiche Farbreaktion wie Digallacyl.

4. **3.4.5.3'.4'.5'-Hexaoxy-2[1].2'[1]-dioxo-2.2'-diäthyl-diphenylmethan oder 4.5.6.4'.5'.6'-Hexaoxy-3[1].3'[1]-dioxo-3.3'-diäthyl-diphenylmethan** $C_{17}H_{16}O_8 = (HO)_3(CH_3 \cdot CO)C_6H \cdot CH_2 \cdot C_6H(CO \cdot CH_3)(OH)_3$, **Methylendigallacetophenon.** *B.* Aus Gallacetophenon durch Kochen von 40%igem Formaldehyd in salzsaurer Lösung (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **27**, 246). — Gelblichweiße Nädelchen (aus Alkohol). F: 265°.

5. **2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-5[1].5'[1]-dioxo-3.3'-dimethyl-5.5'-dibutyl-diphenylmethan** $C_{23}H_{28}O_8 = (HO)_3(CH_3)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO)C_6 \cdot CH_2 \cdot C_6(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(CH_3)(OH)_3$.

4.6.4'.6'-Tetraoxy-2.2'-dimethoxy-5.5'-dioxo-3.3'-dimethyl-5.5'-dibutyl-diphenylmethan, Methylendiaspidinol $C_{25}H_{32}O_8 = [(CH_3 \cdot O)(HO)_2(CH_3)(CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO)C_6-]_2CH_2$. *B.* Aus Aspidinol (S. 400) und Formaldehyd in wäßr.-alkal. Lösung (BOEHM, *A.* **329**, 286). — Farblose Prismen (aus Methylalkohol). F: 190—191°. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung grün. — Bei der Spaltung mit Zinkstaub und Natronlauge entstehen 2.4-Dioxy-6-methoxy-1-methyl-benzol, 4.6-Dioxy-2-methoxy-1.3-dimethyl-benzol und harzige Produkte.

6. **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_{24}H_{30}O_8$.

1. *Verbindung* $C_{24}H_{30}O_8$ =

$$OC{<}^{C(CH_3)_2 \text{———————} CO}_{CH(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO}{>}CH \cdot CH_2 - C_6(OH)_2(CH_3)(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) - OH$$

(Ring: HO, $CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oben; HO, CH_3 unten) bezw.

$$OC{<}^{C(CH_3)_2 \text{———————} C(OH)}_{C(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) : C(OH)}{>}C \cdot CH_2 - C_6(OH)_2(CH_3)(CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) - OH$$

(Ring: HO, $CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ oben; HO, CH_3 unten).

Monomethyläther, Aspidin, Polystichin $C_{25}H_{32}O_8$ =

$$OC{<}^{C(CH_3)_2 \text{———} CO}_{CH(CO \cdot C_3H_7) \cdot CO}{>}CH \cdot CH_2 - C_6(OH)(O \cdot CH_3)(CH_3)(CO \cdot C_3H_7) - OH$$

(Ring: HO, $CO \cdot C_3H_7$ oben; $CH_3 \cdot O$, CH_3 unten) bezw.

$$OC{<}^{C(CH_3)_2 \text{———} C(OH)}_{C(CO \cdot C_3H_7) : C(OH)}{>}C \cdot CH_2 - C_6(OH)(O \cdot CH_3)(CH_3)(CO \cdot C_3H_7) - OH$$

(Ring: HO, $CO \cdot C_3H_7$ oben; $CH_3 \cdot O$, CH_3 unten). Zur Zusammensetzung vgl. BOEHM, *A.* **329**, 323, 328; zur Konstitution: B., *A.* **329**, 324, zur Identität von Aspidin und Polystichin: B., *A.* **329**, 321. — *V.* In dem Rhizom von Aspidium spinulosum (POULSSON, *A. Pth.* **35**, 97;

41, 246), nicht aber von Aspidium Filix mas, daher nur im Filixextrakt aus ersterer Pflanze enthalten (HAUSMANN, *Ar.* **237**, 552; B., *A.* **329**, 322). — *Darst.*: B., *A. Pth.* **38**, 35; P., *A. Pth.* **41**, 247. — Lichtgelbe, schief abgeschnittene Prismen (aus Alkohol). F: 123—123,2° (POULSSON, *A. Pth.* **35**, 99), 124,5° (B., *A. Pth.* **38**, 37), 124—125° (H.). Leicht löslich in Chloroform (P., *A. Pth.* **35**, 99), kochendem Alkohol und kaltem Benzol, ziemlich löslich in Äther und Essigester, löslich in heißem Petroläther, unlöslich in Wasser (B., *A. Pth.* **38**, **37**). Konz. Schwefelsäure löst Aspidin mit hellgelber Farbe, die beim Erhitzen feuerrot wird (B., *A. Pth.* **38**, 38). Löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit gelber Farbe (B., *A. Pth.* **38**, 37). — Die alkoh. Lösung rötet Lackmus schwach und wird durch $FeCl_3$ tiefrot gefärbt (P.; B., *A. Pth.* **38**, 37). Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen, entfärbt Permanganat, reduziert FEHLINGsche Lösung nur schwach und erst nach längerem Kochen (B., *A. Pth.* **38**, 38). Wird von heißer Natronlauge in Pseudoaspidin (s. u.) umgelagert (B., *A.* **329**, 323, 334). Liefert bei der Spaltung mit Zinkstaub + Natronlauge Filicinsäure (Bd. VII, S. 856), Methylfilicinsäure (Bd. VII, S. 859), 2.4-Dioxy-6-methoxy-1-methyl-benzol und Buttersäure (B., *A.* **329**, 323, 336). Bei der Einw. von HI + Eisessig entsteht Dihydroflavaspidsäurexanthen (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 2569), eine Verbindung $C_{21}H_{24}O_6$ (?) (s. u.) und andere Produkte (B., *A.* **329**, 325, 332). Gibt beim Erwärmen mit Anilin eine Verbindung $C_{31}H_{37}O_7N$ (s. bei Anilin, Syst. No. 1598) (B., *A.* **329**, 330). Liefert mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{37}H_{42}O_5N_4$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947) (B., *A.* **329**, 325, 331). Pharmakologische Wirkung: P., *A. Pth.* **35**, 101; **41**, 249; B., *A. Pth.* **38**, 39.

```
                                                    CO·C3H7
           CH3>C<CH3   O       C                      C
           OC        C      ╲C╱  ╲═C·OH
            |        ‖             ‖
C3H7·OC·C═C─C─CH2─C─C═C·CH3
              |                    |
             OH                   OH
```

Pseudoaspidin $C_{25}H_{32}O_8$. *B.* Bei der Einw. von heißer Natronlauge auf Aspidin (B., *A.* **329**, 323, 334). — Hellgelbe Prismen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 144°, bei langsamem Erhitzen bei 158—159° (nach vorübergehendem Erweichen). Schwerer löslich als Aspidin. Zeigt mit $FeCl_3$ und mit konz. Schwefelsäure die Reaktionen des Aspidins. In verd. Natronlauge langsam löslich mit hellgelber Farbe. — Liefert mit Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{37}H_{42}O_5$ (s. bei Phenylhydrazin, Syst. No. 1947).

Verbindung $C_{21}H_{24}O_6$ (?). *B.* Aus Aspidin durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig, neben Dihydroflavaspidsäurexanthen (Syst. No. 2569) und anderen Produkten (B., *A.* **329**, 325, 333). — Farblose Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 216°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Löst sich in alkoh. Ammoniak mit gelblichroter Farbe und schwacher Fluorescenz. — Liefert ein Benzoylderivat $C_{28}H_{28}O_7$ (Nadeln, F: 140—142°).

Aspidindiacetat $C_{29}H_{36}O_{10} = C_{25}H_{30}O_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus Aspidin und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (B., *A.* **329**, 329). — Nadeln oder Prismen (aus Methylalkohol). F: 108°. Löslich in Alkalien.

2. ***Dihydroflavaspidsäure*** $C_{24}H_{30}O_8$.

Dihydroflavaspidsäure-monoäthyläther $C_{26}H_{34}O_8 = C_{24}H_{29}O_7\cdot O\cdot C_2H_5$ s. S. 572.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_8$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_8$.

1. ***1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthrachinon, Rufigallussäure*** $C_{14}H_8O_8 = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Gallussäure mit konz. Schwefelsäure (ROBIQUET, *A.* **19**, 204). Beim Erhitzen von Gallussäureäthylester mit konz. Schwefelsäure (SCHIFF, *A.* **163**, 218). — *Darst.* Man erhitzt 1 Tl. getrocknete Gallussäure mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure im Wasserbade und gießt die Lösung in Wasser (LÖWE, *J. pr.* [1] **107**, 298; *Z.* **1870**, 128; JAFFÉ, *B.* **3**, 694; vgl. WAGNER, *J.* **1860**, 277). — Rote Krystalle. Sublimiert unter teilweiser Verkohlung in gelbroten Nadeln (Lö.). Fast unlöslich in siedendem Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther (W.; Lö). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (Lö.). Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: LIEBERMANN, *A.* **240**, 271; *B.* **21**, 2527. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1252,4 Cal. (VALEUR, *A. ch.* [7] **21**, 569). Löst sich in verd. Kalilauge mit violetter Farbe; färbt sich bei Übergießen mit konz. Kalilauge indigoblau (J.). Liefert mit Baryt ein unlösliches blaues Salz WA.). — Verhalten bei der Destillation mit CaO oder BaO: KLOBUKOWSKI, *B.* **9**, 1257. Beim Schmelzen mit Kali erhält man eine Verbindung $C_{24}H_{18}O_{11}$ (S. 568), m-Oxybenzoesäure, 5-Oxy-isophthalsäure (Syst. No. 1140) und in sehr kleinen Mengen Salicylsäure und Oxyterephthalsäure (Syst. No. 1140) (SCHREDER, *M.* **1**, 431). Wird von Salpetersäure

zu CO_2 und Oxalsäure oxydiert (KL.). Oxydation von Rufigallussäure mittels rauchender Schwefelsäure: BAYER & Co., D. R. P. 62531; *Frdl.* **3**, 199; mittels konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure: B. & Co., D. R. P. 86968; *Frdl.* **4**, 276. Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Anthracen (J.). Wandelt sich beim Behandeln mit Natriumamalgam in Alizarin um (WIDMAN, *Bl.* [2] **24**, 359; *B.* **9**, 856). Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) und weißem Phosphor 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthron-(9) (S. 561) (KL.). Ein Gemenge von Zinn und Salzsäure oder von Zink und Schwefelsäure ist dagegen ohne Einw. (KL.). Beim Kochen von Rufigallussäure mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht das Heptaacetat des 1.2.3.5.6.7-Hexaoxy-anthranols-(9) (Bd. VI, S. 1208) (LI., *B.* **21**, 446). Einw. von Halogenen auf Rufigallussäure: B. & Co., D. R. P. 114263; *C.* **1900** II, 931. Bleibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° unverändert (KL., NOELTING, *B.* **8**, 932). — Färbt mit Tonerde gebeizte Zeuge bläulichrot (LI., v. KOSTANECKI, *B.* **18**, 2149; *A.* **240**, 254) und mit Eisensalz gebeizte Zeuge violettschwarz (R.).

Verbindung $C_{24}H_{18}O_{11}$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Schmelzen von Rufigallussäure mit Kali (MALIN, *A.* **141**, 346; SCHREDER, *M.* **1**, 433). — Farblose Nadeln mit 4 H_2O. Wird bei 150° wasserfrei, bräunt sich, ohne zu schmelzen, bei 230° (SCH.). Nicht sublimierbar (SCH.). Äußerst schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (SCH.). — Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine kornblumenblaue Färbung, die nach 1—2 Minuten in Blaugrün übergeht und dann auf Zusatz von wenig Soda lebhaft rot wird (SCH.). Reduziert in der Wärme Silberlösung und alkal. Kupferoxydlösung (M.). Sehr beständig; verändert sich nicht beim Schmelzen mit Kali oder beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure; liefert beim Glühen mit Zinkstaub Diphenyl (SCH.).

Rufigallussäure-tetramethyläther $C_{18}H_{16}O_8 = C_{14}H_2(:O)_2(O\cdot CH_3)_4(OH)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Rufigallussäure mit Kali, Methyljodid und Methylalkohol auf 120—130° (KLOBUKOWSKI, *B.* **10**, 885; vgl. Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 151724; *Frdl.* **7**, 712; *C.* **1904** I, 1586). — Gelbe prismatische Blättchen (aus Essigester oder Chloroform + Alkohol). F: 235—237° (ZERNIK, *C.* **1904** II, 709). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kochendem Alkohol, leicht löslich in Essigester und Eisessig (K.). Löslich in viel wäßr. Kalilauge mit blutroter, in konz. Schwefelsäure mit purpurvioletter Farbe (Z.).

Rufigallussäure-pentamethyläther $C_{19}H_{18}O_8 = (HO)(CH_3\cdot O)_2C_6H(CO)_2C_6H(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Rufigallussäure durch Methylierung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 151724; *Frdl.* **7**, 712; *C.* **1904** I, 1586; ZERNIK, *C.* **1904** II, 709). — Gelbe Nadeln (aus Essigester oder siedendem Alkohol). F: 192—194°; löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe; färbt sich mit wäßr. kalter Kalilauge dunkelrot, ohne sich wesentlich zu lösen, löslich in wäßr.-alkoh. Kalilauge mit blutroter Farbe (Z.).

1.2.3.5.6.7-Hexamethoxy-anthrachinon, Rufigallussäure-hexamethyläther $C_{20}H_{20}O_8 = (CH_3\cdot O)_3C_6H(CO)_2C_6H(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus Rufigallussäure durch Methylierung (SCH.; Z.). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 245°; löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurvioletter Farbe (Z.). — Wirkt abführend (Z.).

Rufigallussäure-triäthyläther $C_{20}H_{20}O_8 = C_{14}H_2(:O)_2(O\cdot C_2H_5)_3(OH)_3$. *B.* Aus Rufigallussäure, Kalilauge und Äthyljodid bei mehrtägigem Erhitzen auf 80° (LIEBERMANN, JELLINEK, *B.* **21**, 1171). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (L., J.). Schwer löslich in Alkohol (L., J.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett. Absorptionsspektrum in konz. Schwefelsäure: L., *B.* **21**, 2527; KRÜSS, *Ph. Ch.* **18**, 560.

Rufigallussäure-tetraäthyläther $C_{22}H_{24}O_8 = C_{14}H_2(:O)_2(O\cdot C_2H_5)_4(OH)_2$. *B.* Aus Rufigallussäure mit Äthyljodid, Kali und wäßr. Alkohol bei 120—130° (KLOBUKOWSKI, *B.* **10**, 885). — Rubinrote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt etwas über 180°. Ziemlich schwer löslich in kochendem Alkohol, schwer in Äther, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigester; schwer löslich in kochender konz. Kalilauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carmoisinroter Farbe.

1.2.3.5.6.7-Hexaäthoxy-anthrachinon, Rufigallussäure-hexaäthyläther $C_{26}H_{32}O_8 = (C_2H_5\cdot O)_3C_6H(CO)_2C_6H(O\cdot C_2H_5)_3$. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen des Rufigallussäure-tetraäthyläthers mit Kali und Äthyljodid auf 120—130° (KLOBUKOWSKI, *B.* **9**, 886). — Orangegelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei etwas über 140°. Leicht löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, heißem Eisessig und in heißem verd. Alkohol.

Rufigallussäure-monochloracetat $C_{16}H_9O_9Cl = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_2Cl$. *B.* Durch Kochen von Rufigallussäure mit Chloracetylchlorid (KLOBUKOWSKI, *B.* **10**, 881). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwer löslich in Eisessig. Löslich in Kalilauge mit indigoblauer, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Rufigallussäure - pentamethyläther - acetat $C_{21}H_{20}O_9 = (CH_3\cdot O)_3C_6H(CO)_2C_6H(O\cdot CH_3)_2\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen des Rufigallussäure-pentamethyläthers mit Essig-

säureanhydrid und Natriumacetat (ZERNIK, *C.* **1904** II, 709). — Gelbe Blättchen. Beginnt bei 179—180° zu schmelzen, ist aber erst bei ca. 209° völlig geschmolzen.

Rufigallussäure-tetramethyläther-diacetat $C_{22}H_{20}O_{10} = C_{14}H_2(:O)_2(O\cdot CH_3)_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von Rufigallussäure-tetramethyläther mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZERNIK, *C.* **1904** II, 709). — Gelbe Blättchen (aus Essigester). F: 262° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol, Essigester und Eisessig, sehr leicht in Chloroform; löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurvioletter Farbe. Beständig gegen kalte wäßr. Kalilauge.

Rufigallussäure-tetraäthyläther-diacetat $C_{26}H_{28}O_{10} = C_{14}H_2(:O)_2(O\cdot C_2H_5)_4(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). F: 230—235° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 151724; *C.* **1904** I, 1586).

1.2.3.5.6.7-Hexaacetoxy-anthrachinon, Rufigallussäure-hexaacetat $C_{26}H_{20}O_{14} = (CH_3\cdot CO\cdot O)_3C_6H(CO)_2C_6H(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Kochen von Rufigallussäure mit Essigsäureanhydrid und weiteres Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Eisessig im Druckrohr auf 180—190° (KLOBUKOWSKI, *B.* **9**, 1257; **10**, 882; vgl. SCHIFF, *A.* **170**, 83). — Gelbe Nadeln.

2. ***1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon, Anthracenblau WR*** $C_{14}H_8O_8 = (HO)_3C_6H(CO)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Durch Erhitzen von m-Oxy-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 260—280°, Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Aufkochen (BAYER & Co., D. R. P. 81959; *Frdl.* **4**, 274). Aus 3.5-Dioxy-benzoesäure durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, Eintragen des Reaktionsproduktes in Wasser und Zerlegung des entstandenen Schwefelsäurederivates durch Aufkochen (BAYER & Co., D. R. P. 65453; *Frdl.* **3**, 209). Durch Erhitzen von 3.5-Dioxy-benzoesäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 120°, Eintragen von Borsäure, Erhitzen auf 250—270°, Eingießen in Wasser und Aufkochen (B. & Co., D. R. P. 81481; *Frdl.* **4**, 272). Aus Anthrachinon durch Erwärmen mit flüssigem Schwefeltrioxyd auf höchstens 50°, Vermischen mit Schwefelsäuremonohydrat, Aufgießen des Reaktionsproduktes auf Eis und Aufkochen der Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 65182; *Frdl.* **3**, 207; vgl. SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 243; GATTERMANN, *J. pr.* [2] **43**, 250). Aus Anthrachinon durch Einw. von rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt und $KClO_4$ bei höchstens 150° und Spaltung des entstandenen Schwefelsäurederivates (B. & Co., D. R. P. 86969; *Frdl.* **4**, 278). Aus Anthrachinon durch elektrolytische Oxydation in schwach rauchender Schwefelsäure bei 20—50° und Erhitzen des entstandenen Schwefelsäurederivates mit einer Schwefelsäure von 60° Bé (B. & Co., D. R. P. 74353; *Frdl.* **3**, 229). Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) durch Erhitzen mit 5—10 Tln. rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt, Eingießen in Wasser, Fällen des Reaktionsproduktes mit Kochsalz und Erwärmen des ausgefällten Farbstoffes mit konz. Schwefelsäure auf 130° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 67102; *Frdl.* **3**, 254). Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und krystallisierter Borsäure auf 220—230°, Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Aufkochen (B. & Co., D. R. P. 79768; *Frdl.* **4**, 293). Aus Erythrooxyanthrachinon (S. 338) durch Behandlung mit hochprozentiger rauchender Schwefelsäure und Spaltung des entstandenen Schwefelsäurederivates (B. & Co., D. R. P. 67063; *Frdl.* **3**, 203). Aus Alizarin (S. 439) durch Einw. von rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt und $KClO_4$ bei höchstens 30°, Eingießen in Eiswasser, dem $NaHSO_3$ zugesetzt ist, und Aufkochen (B. & Co., D. R. P. 86969; *Frdl.* **4**, 278). Aus Alizarin durch elektrolytische Oxydation in schwach rauchender Schwefelsäure bei 20—50° und Erhitzen des entstandenen Schwefelsäurederivates mit einer Schwefelsäure von 60° Bé (B. & Co., D. R. P. 74353; *Frdl.* **3**, 229). Aus Anthraflavinsäure (S. 463) durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure bei 130° (B. & Co., D. R. P. 69842; *Frdl.* **3**, 224). Aus Purpurin (S. 509) durch elektrolytische Oxydation in schwach rauchender Schwefelsäure bei 20—50° und Erhitzen des entstandenen Schwefelsäurederivates mit einer Schwefelsäure von 60° Bé (B. & Co., D. R. P. 74353; *Frdl.* **3**, 229). Aus Oxyanthrarufin (S. 512) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf etwa 190—200°, neben 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 68114; *Frdl.* **3**, 220). Aus Oxyanthrarufin durch Oxydation in konz. Schwefelsäure (20 Tle.) mit (1,6 Tln.) Braunstein von 90% MnO_2-Gehalt bei etwa 50—60°, Eintragen der Reaktionsprodukte in Wasser, Zugabe von $NaHSO_3$ und Aufkochen; daneben entsteht 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 68114; *Frdl.* **3**, 220). Aus Flavopurpurin (S. 513) durch elektrolytische Oxydation in schwach rauchender Schwefelsäure und Erhitzen des entstandenen Schwefelsäurederivates mit einer Schwefelsäure von 60° Bé (B. & Co., D. R. P. 74353; *Frdl.* **3**, 229). Aus Flavopurpurin durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit $NaHSO_3$ (B. & Co., D. R. P. 69842; *Frdl.* **3**, 223). Aus Oxyflavopurpurin (S. 548) durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit $NaHSO_3$ (B. & Co., D. R. P. 69842; *Frdl.* **3**, 223). Aus 1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon (S. 549) durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung (B. & Co., D. R. P. 103988; *Frdl.* **5**, 266). Aus Alizarinbordeaux (S. 549) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200°, Eingießen

des Reaktionsproduktes in Wasser und Aufkochen (SCHMIDT, *J. pr.* [2] **43**, 243; GATTERMANN, *J. pr.* [2] **43**, 250; B. & Co., D.R.P. 64418; *Frdl.* **3**, 205). Die Oxydation des Alizarinbordeaux durch konz. Schwefelsäure wird durch Zusatz von etwas Selendioxyd beschleunigt (B. & Co., D. R. P. 162035; *Frdl.* **8**, 258; *C.* **1905** II, 864). Aus Alizarinbordeaux durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur und Spaltung des entstandenen Schwefelsäurederivates (SCHM., *J. pr.* [2] **43**, 243; *B.* & Co., D. R. P. 64418; *Frdl.* **3**, 205). Aus Alizarinbordeaux durch elektrolytische Oxydation in konz. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 74353; *Frdl.* **3**, 229). Aus Alizarinbordeaux durch Oxydation in konz. Schwefelsäure (20 Tln.) mit (1,4 Tln.) Braunstein von 88% MnO_2-Gehalt, zuletzt bei 50—60°, Eintragen der Reaktionsprodukte in Wasser, Zugabe von $NaHSO_3$ und Aufkochen; daneben entsteht 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 215). Aus Alizarinbordeaux beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Arsensäure auf 140—150°, neben 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 215). Aus Anthrachryson (S. 551) durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt und Spaltung des erhaltenen Schwefelsäurederivates (B. & Co., D.R.P. 65375; *Frdl.* **3**, 208). Aus Anthrachryson durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von krystallisierter Borsäure auf 250—270°, Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Aufkochen (B. & Co., D. R. P. 81481; *Frdl.* **4**, 272). Die Oxydation des Anthrachrysons zum Hexaoxyanthrachinon in konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure wird durch Zusatz von etwas Quecksilbersulfat beschleunigt (B. & Co., D. R. P. 162035; *Frdl.* **8**, 258; *C.* **1905** II, 864). Aus Anthrachryson durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Braunstein auf 150—180° (B. & Co., D. R. P. 68123; *Frdl.* **3**, 222). Aus Anthrachryson durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und $KClO_4$ auf 100—150° (B. & Co., D. R. P. 86969; *Frdl.* **4**, 277). Aus Tetranitroanthrachryson durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 200—220°, Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Aufkochen (B. & Co., D. R. P. 83055; *Frdl.* **4**, 297). Durch Erhitzen von Alizarinpentacyanin (S. 563) mit konz. Schwefelsäure auf 190°, Eingießen der Schmelze in Wasser und Erhitzen; daneben entsteht 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 215). Aus Alizarinpentacyanin durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt und Zerlegung des entstandenen Schwefelsäurederivates (B. & Co., D. R. P. 69388; *Frdl.* **3**, 211). Aus 4.8-Dinitro-anthrachryson (S. 553) und dessen Disulfonsäure (Syst. No. 1580) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure auf höhere Temperatur (B. & Co., D. R. P. 125579; *Frdl.* **6**, 335; *C.* **1901** II, 1188). Durch Behandlung von 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon-sulfonsäure in wäßr. saurer Lösung mit Reduktionsmitteln (Zinkstaub usw.) bei 100° (B. & Co., D. R. P. 103898; *Frdl.* **5**, 267). Aus 5-Nitro-1-amino-anthrachinon (Syst. No. 1874) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 200—220°, Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Aufkochen (B. & Co., D. R. P. 83055; *Frdl.* **4**, 297). Aus 1.5-Diamino-anthrachinon durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 260—270°, Eingießen in Wasser, Lösen des Reaktionsproduktes in kochender Natronlauge und Fällen der Lösung mit Säure (B. & Co., D. R. P. 83055; *Frdl.* **4**, 297). Aus 1.3.5.7-Tetraoxy-4.8-diamino-anthrachinon (Syst. No. 1881) durch Erhitzen mit Alkalien (Höchster Farbw., D. R. P. 81742; *Frdl.* **4**, 338).

Dunkelgrüne Krystalle (aus Eisessig). Löst sich in wenig Soda bläulichrot; mehr Soda fällt ein rotbraunes Natriumsalz aus; löst sich in Natronlauge violett (B. & Co., D. R. P. 66153). Löst sich in konz. Schwefelsäure blaurot bis blauviolett (B. & Co., D. R. P. 66153). — Gibt bei der Oxydation in saurer oder alkal. Lösung 2.5.6.8-Tetraoxy-anthradichinon-(1.4; 9.10) (S. 572) (B. & Co., D. R. P. 68113; *Frdl.* **3**, 219). Hexaoxyanthrachinon gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt auf 100° eine Sulfonsäure (B. & Co., D. R. P. 69934, 97637; *Frdl.* **3**, 226). Liefert mit rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt bei niedrigerer Temperatur (höchstens 50°) einen Schwefelsäureester (B. & Co., D. R. P. 66917; *Frdl.* **3**, 234). Überführung von 1.2 4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon in einen amidierten Beizenfarbstoff durch Einw. von wäßr. Ammoniak: B. & Co., D. R. P. 72204; *Frdl.* **3**, 240. Sulfurierung dieses Farbstoffs: B. & Co., D. R. P. 97637; *Frdl.* **5**, 291. Überführung des Schwefelsäureesters des 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinons mittels wäßr. Ammoniaks in einen stickstoffhaltigen Farbstoff: B. & Co., D. R. P. 66917; *Frdl.* **3**, 234. 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon wird in ammoniakalischer Lösung durch Luftsauerstoff zu einem stickstoffhaltigen Farbstoff oxydiert (B. & Co., D. R. P. 68112; *Frdl.* **3**, 237). Derselbe oder ein sehr ähnlicher Farbstoff entsteht bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Ammoniak (B. & Co., D. R. P. 79680; *Frdl.* **4**, 306). Überführung von 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon in einen schwarzen, Baumwolle direkt färbenden Farbstoff durch Erhitzen mit Alkalisulfiden oder Polysulfiden: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 95484; *C.* **1898** I, 815. 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon gibt mit Formaldehyd in Gegenwart von Natriumsulfit und Natronlauge einen in Wasser löslichen Farbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 192484; *C.* **1908** I, 572). Färbt chromgebeizte Wolle rotstichig blau an (B. & Co., D. R. P. 66153).

Das Hexaacetat ist in Aceton fast unlöslich (B. & Co., D. R. P. 66153).

3. ***1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon, Alizarinhexacyanin*** $C_{14}H_8O_8$ = $(HO)_3C_6H(CO)_2C_6H(OH)_3$. *B.* Aus Isoanthraflavinsäure (S. 466) durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit $NaHSO_3$ (BAYER & Co., D. R. P. 69842; *Frdl.* **3**, 223). Aus Oxyanthrarufin (S. 512) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf etwa 190—200°, neben 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 68114; *Frdl.* **3**, 220). Aus Oxyanthrarufin durch Oxydation in konz. Schwefelsäure (20 Tle.) mit 1,6 Tln. Braunstein von 90% MnO_2-Gehalt bei etwa 50—60°, Eintragen der Reaktionsprodukte in Wasser, Zugabe von $NaHSO_3$ und Aufkochen; daneben entsteht 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 68114; *Frdl.* **3**, 220). Aus Anthrapurpurin (S. 516) durch elektrolytische Oxydation in schwach rauchender Schwefelsäure und Erhitzen des entstandenen Schwefelsäurederivates mit einer Schwefelsäure von 60° Bé (B. & Co., D. R. P. 74353; *Frdl.* **3**, 229). Aus Anthrapurpurin durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit $NaHSO_3$ (B. & Co., D. R. P. 69842; *Frdl.* **3**, 223). Aus Oxyanthrapurpurin (S. 549) durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit $NaHSO_3$ (B. & Co., D. R. P. 69842; *Frdl.* **3**, 223). Aus Alizarinbordeaux (S. 549) durch Oxydation in konz. Schwefelsäure (20 Tln.) mit (1,4 Tln.) Braunstein von 88% MnO_2-Gehalt, zuletzt bei 50—60°, Eintragen der Reaktionsprodukte in Wasser, Zugabe von $NaHSO_3$ und Aufkochen; daneben entsteht 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 215). Aus Alizarinbordeaux durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Arsensäure auf 140—150°, neben 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 215). Aus 1.2.7.8-Tetraoxy-anthrachinon (S. 551) durch Oxydation in schwefelsaurer Lösung (B. & Co., D. R. P. 103988; *Frdl.* **5**, 266). Aus Alizarinpentacyanin (S. 563) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 190°, Eingießen der Schmelze in Wasser und Erhitzen; daneben entsteht 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 216). — Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Soda violettblau, in Natronlauge grünlichblau, in konz. Schwefelsäure blau (B. & Co., D. R. P. 66153). — Gibt bei der Oxydation in saurer oder alkal. Lösung 2.5.7.8-Tetraoxy-anthradichinon-(1.4; 9.10) (S. 573) (B. & Co., D. R. P. 66153). Überführung von Alizarinhexacyanin in einen amidierten Beizenfarbstoff durch Einw. von wäßr. Ammoniak: B. & Co., D. R. P. 72204; *Frdl.* **3**, 240. Sulfurierung dieses Farbstoffs: B. & Co., D. R. P. 97637; *Frdl.* **5**, 291. Alizarinhexacyanin wird in ammoniakalischer Lösung durch Luftsauerstoff zu einem stickstoffhaltigen Farbstoff oxydiert (B. & Co., D. R. P. 68112; *Frdl.* **3**, 238). Derselbe oder ein sehr ähnlicher Farbstoff entsteht bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Ammoniak (B. & Co., D. R. P. 79680; *Frdl.* **4**. 306). Färbt chromgebeizte Wolle grünstichig blau an (B. & Co., D. R. P. 66153).

Das Hexaacetat ist in Aceton löslich (B. & Co., D. R. P. 66153).

2. α.β.γ-Trioxo-α-[3.4-dioxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trioxy-phenyl]-propan, [3.4-Dioxy-phenyl]-[2.4.6-trioxy-phenyl]-triketon $C_{15}H_{10}O_8 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$.

α.γ-Dioxo-β-oximino-α-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-γ-[2.4.6-trimethoxy-phenyl]-propan $C_{21}H_{23}O_8N = (C_2H_5 \cdot O)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CO \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$. *B.* Durch Zufügen von etwas Salzsäure zu einer mit Amylnitrit versetzten Lösung des 2.4.6.3′-Tetramethoxy-4′-äthoxy-dibenzoylmethans in Chloroform (DILLER, v. KOSTANECKI, *B.* **34**, 1450). — Gelbe Nädelchen (aus Eisessig und Alkohol). F: 170° (Gasentwicklung). Lösung in konz. Schwefelsäure gelbrot.

3. 1.3.5.7.2[1].6[1]-Hexaoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-oxymethyl-anthrachinon $C_{16}H_{12}O_8 = (HO)_2(HO \cdot CH_2)C_6H(CO)_2C_6H(CH_2 \cdot OH)(OH)_2$. *B.* Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf alkalische Lösungen von Anthrachryson (Höchster Farbw., D. R. P. 184768; *C.* **1907** II, 860). — Orangegelbe Masse. Unschmelzbar. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Natriumsalz. Granatrote Krystalle. Schwer löslich.

4. Flavaspidsäure, Polystichocitrin $C_{24}H_{28}O_8$ =

```
          CH3·C————CO                HO  CO·CH2·CH2·CH3
             OC< >CH2     >CH·CH2—< >—OH                bezw.
CH3·CH2·CH2·CO·C————CO               HO  CH3
```

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad\quad CH_3\cdot C\text{———}C\cdot OH \quad HO\ \ CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\ OC\langle\ \rangle CH_2\ \ \rangle C\cdot CH_2-\langle\quad\rangle\cdot OH \\ CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO\cdot C\text{———}CO \quad\quad HO\ \ CH_3 \end{array}$$

Zur Identität von Flavaspidsäure mit Polystichocitrin vgl. BOEHM. *A.* **329**, 322 Anm. — *V.* In den Rhizomen von Aspidium Filix mas, Athyrium Filix femina und Aspidium spinulosum (HAUSMANN, *Ar.* **237**, 556; BOEHM, *A.* **318**, 277). — *Darst.:* B., *A.* **318**, 248, 277; vgl. KRAFT, *C.* **1902** II, 534. — Citronengelb. Existiert in zwei Formen: aus Methylalkohol und Äthylalkohol krystallisiert die α-Form, welche bei 92° unter Blasenbildung schmilzt, bei weiterem Erhitzen wieder erstarrt und dann bei 156° wieder schmilzt; aus Benzol, Xylol oder Eisessig krystallisiert die β-Form, welche bei 156° schmilzt (B., *A.* **318**, 263; **329**, 310). Als Solvens zur Krystallisation der β-Form eignet sich besonders Schwefelkohlenstoff (K.). Flavaspidsäure rötet Lackmus in alkoh. Lösung stark (B., *A. Pth.* **38**, 45). Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung tiefrot (B., *A. Pth.* **38**, 45). Verhält sich gegen Lackmus wie eine einbasische Säure (B., *A.* **318**, 278; **329**, 311). Löst sich in Alkalien und Ammoniak mit gelber Farbe (B., *A. Pth.* **38**, 45). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung rasch, FEHLINGsche Lösung nur wenig (B., *A. Pth.* **38**, 45). Gibt bei der Spaltung mit Zinkstaub und Natronlauge Buttersäure, Filicinsäure (Bd. VII, S. 856), Butyrylfilicinsäure („Filicinsäurebutanon") (Bd. VII, S. 885), 2-Methyl-, 2.4-Dimethyl- und 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin, aber kein Phloroglucin (B., *A.* **318**, 256, 282). Liefert beim Digerieren mit Jodwasserstoffsäure + Eisessig auf dem Wasserbade Dihydroflavaspidsäurexanthen (Syst. No. 2569) (B., *A.* **329**, 311). Liefert beim Kochen mit Alkohol den Monoäthyläther des Dihydroflavaspidsäurexanthens, ferner „Dihydroflavaspidsäureäthyläther" (s. u.) und 2-Methyl-4-butyryl-phloroglucin (S. 400) (B., *A.* **329**, 315). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht Flavaspidsäurediacetat (s. u.) (B., *A.* **318**, 281). Acetylchlorid scheint ein Anhydrid $C_{24}H_{26}O_7$ (F: 157°) zu erzeugen (B., *A.* **318**, 281). Anilin liefert eine Verbindung $C_{21}H_{29}O_9N$ (s. bei Anilin, Syst. No. 1598) (POULSSON, *A. Pth.* **41**, 257). Diazoaminobenzol reagiert in Alkohol unter Bildung von 6-Benzolazo-2-methyl-4-butyryl-phloroglucin (Syst. No. 2137) (B., *A.* **318**, 290). Pharmakologische Wirkung: B., *A. Pth.* **38**, 46; STRAUB, *A. Pth.* **48**, 20. — $Cu(C_{24}H_{27}O_8)_2$. Hellgrünes Pulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B., *A. Pth.* **38**, 46). — $Ba(C_{24}H_{27}O_8)_2$. Hellrot, amorph. In Wasser leicht löslich (B., *A. Pth.* **38**, 46).

„Dihydroflavaspidsäureäthyläther" $C_{26}H_{34}O_8 = C_{24}H_{29}O_7\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von Flavaspidsäure mit Alkohol, neben anderen Verbindungen (BOEHM, *A.* **329**, 317, 319). — Hellgelbe Nadeln. F: 198—200°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung grünlichbraun. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure wird Buttersäure abgespalten. Liefert beim Digerieren mit Diazoaminobenzol 6-Benzolazo-2-methyl-4-butyryl-phloroglucin.

Flavaspidsäurediacetat $C_{28}H_{32}O_{10} = C_{24}H_{26}O_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Digerieren von Flavaspidsäure mit Essigsäureanhydrid (BOEHM, *A.* **318**, 281). — Farblose Krystalle. F: 142—143°. Löslich in Alkalien. $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lösung rot.

Flavaspidsäuretribenzoat $C_{45}H_{40}O_{11} = C_{24}H_{25}O_5(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_3$ s. Syst. No. 905.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_8$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_6O_8$.

1. ***2.5.6.8-Tetraoxy-anthradichinon-(1.4; 9.10)***[1] $C_{14}H_6O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (S. 569) durch Oxydation mit MnO_2 in konz. Schwefelsäure oder durch Luft in alkal. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 68113; *Frdl.* **3**, 219). Aus Alizarinpentacyanin (S. 563) oder dem entsprechenden Anthradichinon [5.6.8-Trioxy-anthradichinon-(1.4; 9.10); S. 564], durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure, neben 2.5.7.8-Tetraoxy-anthradichinon-(1.4; 9.10) (S. 573) (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 215). Aus Alizarinbordeaux (S. 549) bei der Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure, neben 2.5.7.8-Tetraoxy-anthradichinon-(1.4; 9.10) (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 215). Aus Oxyanthrarufin (S. 512) durch Oxydation mit MnO_2 und konz. Schwefelsäure bei ca. 50—60°, neben 2.5.7.8-Tetraoxy-anthradichinon-(1.4; 9.10) (B. & Co., D. R. P. 68114; *Frdl.* **3**, 221). — Violetter Niederschlag. Schwer löslich in

$$\begin{array}{l} \quad OH \\ \quad\ \cdot\ \ \ CO\ \ C\ \ CO\ \ C\cdot OH \\ HO\cdot\ \ \ \ \ CO\ \ C\ \ CO\ \ CH \\ \quad OH \end{array}$$

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlußtermin [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DIMROTH, HILCKEN (*B.* **54**, 3050).

kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser mit blauvioletter und in Eisessig mit rotvioletter Farbe; grünlichblau löslich in Ätzalkalien, grünblau in konz. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 68113). — Gibt bei der Reduktion mit $NaHSO_3$ + Schwefelsäure 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 68113). Liefert mit wäßr. Ammoniak einen stickstoffhaltigen Beizenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 68112; *Frdl.* **3**, 237). Kondensiert sich in konz. Schwefelsäure mit Phenolen und aromatischen Oxycarbonsäuren zu beizenziehenden Farbstoffen (B. & Co., D. R. P. 70234; *Frdl.* **3**, 230). Färbt chromgebeizte Wolle violettblau an (B. & Co., D. R. P. 68113).

2. ***2.5.7.8-Tetraoxy-anthradichinon-(1.4; 9.10)*** $C_{14}H_6O_8$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon (S. 571) in Natronlauge durch Oxydation mit Luftsauerstoff (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 215). Aus Alizarinpentacyanin (S. 563) oder dem entsprechenden Anthradichinon [5.6.8-Trioxy-anthradichinon-(1.4; 9.10); S. 564] durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure, neben 2.5.6.8-Tetraoxy-anthradichinon-(1.4; 9.10) (S. 572) (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 215). Aus Alizarinbordeaux (S. 549) bei der Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure, neben 2.5.6.8-Tetraoxy-anthradichinon-(1.4; 9.10) (B. & Co., D. R. P. 66153; *Frdl.* **3**, 215). Aus Oxyanthrarufin (S. 512) durch Oxydation mit Braunstein in konz. Schwefelsäure bei ca. 50—60°, neben 2.5.6.8-Tetraoxy-anthradichinon-(1.4; 9.10) (B. & Co., D. R. P. 68114; *Frdl.* **3**, 220). — Dunkelvioletter Niederschlag. In kaltem Wasser merklich löslich (B. & Co., D. R. P. 66153). — Wird durch schweflige Säure zu 1.2.4.5.7.8-Hexaoxy-anthrachinon reduziert (B. & Co., D. R. P. 66153). Überführung in einen stickstoffhaltigen Beizenfarbstoff durch Einw. von wäßr. Ammoniak: B. & Co., D. R. P. 68112; *Frdl.* **3**, 238). Kondensation mit Phenolen und aromatischen Oxycarbonsäuren: B. & Co., D. R. P. 70234; *Frdl.* **3**, 230.

OH
HO· ⟨ring⟩ ·CO·C(:CH)·CO·C·OH
 ·CO·C·CO·CH
OH

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_8$.

1. α.β.γ.δ.ε.ζ-Hexaoxo-α.ζ-bis-[4-oxy-phenyl]-hexan, Bis-[4-oxy-phenyl]-hexaketon $C_{18}H_{10}O_8 = HO\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH$.

α.γ.δ.ζ-Tetraoxo-β.ε-dioximino-α.ζ-bis-[4-methoxy-phenyl]-hexan $C_{20}H_{16}O_8N_2 = CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot CO\cdot C(:N\cdot OH)\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ (vielleicht auch

$$CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot \overset{N\text{———}O}{\underset{O\text{————}N}{C\cdot C(OH)\cdot C(OH)\cdot C}}\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3).$$

B. Aus α.γ.δ.ζ-Tetraoxo-α.ζ-bis-[4-methoxy-phenyl]-hexan (S. 554) durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Mischung mit Chloroform (Widman, Virgin, *B.* **42**, 2803; *C.* **1910** I, 1026). — Krystalle (aus Benzol). F: 122—123° (unter Gasentwicklung). Löslich in Alkohol, schwerer in Äther, am schwersten in Benzol, Eisessig.

2. α.ε-Dioxo-γ-phenyl-α.ε-bis-[2.3.4-trioxy-phenyl]-pentan, ω.ω'-Benzal-di-gallacetophenon $C_{23}H_{20}O_8 = C_6H_5\cdot CH[CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3]_2$.

B. Durch Einleiten von HCl in eine alkoh. Lösung von Benzaldehyd und Gallacetophenon (Blumstein, v. Kostanecki, *B.* **33**, 1482). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei. F: 226°. In Alkalien mit intensiv gelber Farbe löslich. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Färbt tonerdegebeizte Baumwolle schwach gelb an.

Hexaacetat $C_{35}H_{32}O_{14} = C_6H_5.CH[CH_2.CO.C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3]_2$. Krystallkrusten (aus Alkohol). F: 171—172° (Bl., v. K., *B.* **33**, 1483).

ω.ω'-[3-Nitro-benzal]-di-gallacetophenon $C_{23}H_{19}O_{10}N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3]_2$. *B.* Aus 15 g Gallacetophenontriacetat und 5 g m-Nitro-benzaldehyd beim Einleiten von HCl in die alkoh. Lösung (Rupe, Veit, *C.* **1906** I, 1417). — Gelbe Nadeln. F: 220—230°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig. In konz. Schwefelsäure rot löslich.

Hexaacetat $C_{35}H_{31}O_{16}N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3]_2$. Nadeln. F: 193° (R., V., *C.* **1906** I, 1417).

ω.ω'-[4-Nitro-benzal]-di-gallacetophenon $C_{23}H_{19}O_{10}N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(OH)_3]_2$. *B.* Analog der 3-Nitro-Verbindung (s. o.) (R., V., *C.* **1906** I, 1417). — Schwachgelbe Nadeln. F: 212°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig. In konz. Schwefelsäure rot löslich. Zieht auf Beizen.

Hexaacetat $C_{35}H_{31}O_{16}N = O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH[CH_2\cdot CO\cdot C_6H_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_3]_2$. Nadeln. F: 185° (R., V., *C.* **1906** I, 1417)

f) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_8$.

2.4.6.2'.4'.6'-Hexaoxy-3.3'-dibenzoyl-diphenylmethan, Methylen-bis-[benzo-phloroglucin] $C_{27}H_{20}O_8 = CH_2[C_6H(CO\cdot C_6H_5)(OH)_3]_2$.

2.4.2'.4'-Tetraoxy-6.6'-dimethoxy-3.3'-dibenzoyl-diphenylmethan, Methylen-di-cotoin (Fortoin) $C_{29}H_{24}O_8 = CH_2[C_6H(CO\cdot C_6H_5)(OH)_2\cdot O\cdot CH_3]_2$. *B.* Aus Cotoin (S. 419) und Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure (Chininfabrik ZIMMER & Co, D. R. P. 104362; *C.* **1899** II, 951). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol), gelbe Prismen (aus Aceton). F: 211—213° (Ch. Z.), 218° (BOEHM, Privatmitt.). Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther (Ch. Z.). — Liefert beim Digerieren mit Zinkstaub + Natronlauge Phloroglucinmonomethyläther und 2.4-Dioxy-6-methoxy-1-methyl-benzol neben harzigen Produkten (B., *A.* **329**, 276). Beim Erwärmen mit Diazoaminobenzol in Alkohol entsteht Methylen-bis-benzolazocotoin (B., *A.* **329**, 277). *Geruch- und geschmacklos* (Ch. Z.). *Sehr wenig giftig; wirkt fäulniswidrig und bactericid* (OVERLACH, *C.* **1900** I, 872).

8. Oxy-oxo-Verbindungen mit 9 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_9$.

3.5.3'.4'.5'.3''.4''.5''-Oktaoxy-fuchson[1]**, Hexaoxyaurin, Noreupitton, Eupittonschwarz** $C_{19}H_{14}O_9 = [(HO)_3C_6H_2]_2C:C\langle{CH:C(OH) \atop CH:C(OH)}\rangle CO$. *B.* Durch Eintragen von Eupitton (s. u.) in auf 140° erwärmte konz. Schwefelsäure und Halten der Temperatur auf 125°, bis die Masse rein blau gefärbt erscheint (LIEBERMANN, WIEDERMANN, *B.* **34**, 1033). — Dunkelmetallglänzendes bezw. schwarzes Pulver. Ist, frisch gefällt, in siedendem Wasser und Alkohol mit dunkelbrauner Farbe leicht löslich; Lösung in Alkalien schmutzigviolett, sehr luftempfindlich. Färbt Aluminiumbeize und Eisenbeize durch ein unreines Violett hindurch, tief und seifenecht schwarz. — $C_{19}H_{14}O_9 + HCl + C_2H_6O$. *B.* Aus alkoh. Eupittonschwarzlösung mit rauchender Salzsäure (L., W.). Tiefblauer Niederschlag.

4'.4''-Dioxy-3.5.3'.5'.3''.5''-hexamethoxy-fuchson[1]**, Hexamethoxyaurin, Eupitton,** (Eupittonsäure) $C_{25}H_{26}O_9 = [(CH_3\cdot O)_2(HO)C_6H_2]_2C:C\langle{CH:C(O\cdot CH_3) \atop CH:C(O\cdot CH_3)}\rangle CO$. *B.* Beim Erhitzen von rohem Pyrogallol-1.3-dimethyläther mit Hexachloräthan und alkoh. Kalilauge auf 160—170° im Druckrohr (A. W. HOFMANN, *B.* **11**, 1455). Beim Erhitzen eines Gemisches der Natriumsalze von Pyrogallol-1.3-dimethyläther und 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-methyl-benzol mit etwas Natron auf 200—220° an der Luft (A. W. H., *B.* **12**, 1377). Entsteht daher auch bei der Oxydation von hochsiedenden Buchenholzteerölen, in denen Pyrogallol-1.3-dimethyläther und 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-methyl-benzol vorkommen, mit Luft bei Gegenwart von Alkalicarbonat in der Hitze (GOTTHEIL, D. R. P. 9328; *Frdl.* **1**, 566; vgl. LIEBERMANN, *B.* **9**, 334; A. W. H., *B.* **11**, 1457; GRÄTZEL, *B.* **11**, 2085). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich unter teilweisem Schmelzen bei 200° (A. W. H., *B.* **11**, 200). Ziemlich schwer löslich in kochendem, absol. Alkohol, ziemlich leicht mit brauner Farbe in Eisessig (A. W. H., *B.* **11**, 1456). Löslich in Alkalien mit blauer Farbe; durch überschüssiges Alkali werden blaue Salze quantitativ ausgefällt (A. W. H., *B.* **11**, 1457). Zweibasisch (A. W. H., *B.* **12**, 1380). — Wird von Zinkstaub in essigsaurer und mit etwas Salzsäure versetzter Lösung zu Leukoeupitton (Bd. VI, S. 1210) reduziert (L., WIEDERMANN, *B.* **34**, 1039). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von Eupitton mit Wasser auf 260—270°, neben Pyrogallol-1.3-dimethyläther (A. W. H., *B.* **12**, 2221; L., W., *B.* **34**, 1039). Eupitton löst sich in kalter rauchender Salzsäure mit roter Farbe, ebenso in konz. Schwefelsäure; letztere Lösung wird beim Erhitzen blau (L., *B.* **9**, 336), indem Eupittonschwarz (s. o.) entsteht (L., W., *B.* **34**, 1033). *Eupitton zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° in Methylchlorid und Pyrogallol* (A. W. H., *B.* **11**, 1459). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 160—170° Hexamethoxypararosanilin (A. W. H., *B.* **11**, 1459). Über die färberischen Eigenschaften des Eupittons vgl. L., *B.* **34**, 1029. — Verbindung mit Jod $C_{25}H_{26}O_9 + 4I$. *B.* Man versetzt eine eis-

[1]) Bezifferung des Fuchsons s. Bd. VII, S. 520.

essigsaure Eupittonlösung mit alkoh. Jodlösung (A. W. H., *B.* **12**, 2220). — Braune Prismen. Durch starke Säuren und Alkalien wird Eupitton zurückgebildet. — Verbindung mit Chlorwasserstoff und Alkohol $C_{25}H_{26}O_9 + HCl + C_2H_6O$. *B.* Aus Eupitton mit alkoh. Salzsäure (L., W., *B.* **34**, 1032). Krystallinische goldglänzende Masse. Wird von Wasser zerlegt. — $Na_2C_{25}H_{24}O_9$ (bei 100°). *B.* Entsteht beim Fällen einer alkoh. Lösung von Eupitton mit Natronlauge als flockiger blauer Niederschlag, der sich nach 24 Stdn. in grüne prismatische Krystalle umwandelt (A. W. H., *B.* **12**, 1380). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $BaC_{25}H_{24}O_9$ (bei 100°). *B.* Durch Eintragen von Eupitton in eine mit Ammoniak versetzte Lösung von $BaCl_2$ (A. W. H., *B.* **12**, 2217).

Verbindung $C_{28}H_{35}O_7N_3$ (?). *B.* Durch 2½-stdg. Erhitzen von 2 g Eupitton (s. o.) mit 20 ccm 10%iger alkoh. Methylaminlösung auf 150—160° (LIEBERMANN, WIEDERMANN, *B.* **34**, 1037). — Säulchen (aus Äther oder Benzol); Nädelchen (aus verd. Methylalkohol). F: 187°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkoholen und Aceton. Farblos löslich in verd. Säuren. — Liefert durch Oxydation mit frisch gefälltem Braunstein in alkoh.-essigsaurer Lösung einen blauen Farbstoff.

3.5.3'.4'.5'.3''.4''.5''-Oktamethoxy-fuchson [1], **Eupittondimethyläther** $C_{27}H_{30}O_9 = [(CH_3\cdot O)_3C_6H_2]_2C{:}C{<}{\substack{CH:C(O\cdot CH_3)\\ CH:C(O\cdot CH_3)}}{>}CO$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Eupittons und Methyljodid bei 100° (A. W. HOFMANN, *B.* **12**, 2219). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 242°. Die alkoh. Lösung schmeckt bitter.

3.5.3'.5'.3''.5''-Hexamethoxy-4'.4''-diäthoxy-fuchson [1], **Eupittondiäthyläther** $C_{29}H_{34}O_9 = C_{19}H_6O(O\cdot CH_3)_6(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Analog der des Eupittondimethyläthers (A. W. HOFMANN, *B.* **12**, 2220). — F: 201—202°.

Dioxy-dimethoxy-tetraäthoxy-fuchson $C_{29}H_{34}O_9 = C_{19}H_6O(OH)_2(O\cdot CH_3)_2(O\cdot C_2H_5)_4$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches von Pyrogalloldiäthyläther und 4-Oxy-3.5-dimethoxy-1-methyl-benzol mit Natronlauge an der Luft (A. W. HOFMANN, *B.* **12**, 1383). — Ziegelrote Prismen, löslich in Äther. — Gibt mit Ammoniak ein schon durch Kochen mit Wasser zerlegbares Salz.

3.5.3'.5'.3''.5''-Hexamethoxy-4'.4''-diacetoxy-fuchson [1], **Eupittondiacetat** $C_{29}H_{30}O_{11} = C_{19}H_6O(O\cdot CH_3)_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen des Natriumsalzes des Eupittons mit Essigsäureanhydrid (A. W. HOFMANN, *B.* **12**, 2217; vgl. *B.* **12**, 1382). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 265°. Wird durch Alkalien leicht verseift. Die alkoh. Lösung schmeckt bitter.

3.5.3'.5'.3''.5''-Hexamethoxy-4'.4''-dibenzoyl-oxy-fuchson [1], **Eupittondibenzoat** $C_{39}H_{34}O_{11} = C_{19}H_6O(O\cdot CH_3)_6(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_2$ s. bei Benzoesäure, Syst. No. 905.

b) Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-42}O_9$.

Tris-dioxybenzoylen-benzol $C_{27}H_{12}O_9$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MICHAEL, *B.* **39**, 1908. — *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen des Tetramethyläthers von Tetraoxy-[anhydro-bis-(α.γ-diketo-hydrinden)] (S. 564) oder des Natriumsalzes des 4.5-Dimethoxy-1.3-dioxo-hydrinden-carbonsäure-(2)-äthylesters (Syst. No. 1456) mit rauchender Salzsäure auf 150° (LANDAU, *B.* **33**, 2440). — Schwarzes körniges Pulver. In Pyridin mit grüner Farbe leicht löslich, sonst in den üblichen organischen Solvenzien sehr wenig löslich; Lösung in verd. Alkalien rot (L.). Färbt Beizen catechubraun (L.).

9. Oxy-oxo-Verbindung mit 10 Sauerstoffatomen.

6.7.6'.7'-Tetraoxy-3.3'-bis-[3.4-dioxy-phenyl]-[dinaphthyl-(1.1')-chinon-(4.4')], Tetraoxy-bis-[dioxy-phenyl]-dinaphthon $C_{32}H_{20}O_{10}$, s. nebenst. Formel.

[1]) Bezifferung des Fuchsons s. Bd. VII, S. 520.

Oktamethyläther, „Oktamethoxy-diphenyldinaphthon" $C_{40}H_{36}O_{10} = C_{32}H_{12}O_2(O\cdot CH_3)_8$. *B.* Aus 1-Oxy-6.7-dimethoxy-2-[3.4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin (Bd. VI, S. 1191) in alkal. Lösung durch Ferricyankalium (DECKER, *A.* **362**, 314). — Schwarzblaue, kupferglänzende, indigoähnliche Masse. Schmilzt zwischen 225° und 235°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien und Säuren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Liefert mit alkoh. Reduktionsmitteln eine farblose Leukoverbindung, die sich an der Luft wieder oxydiert.

10. Oxy-oxo-Verbindung mit 12 Sauerstoffatomen.

Filixsäure $C_{35}H_{40}O_{12}$ =

```
         H3C   CH3
      HO·C>C<C·OH       HO·C<C—CO————————CH2———————HO·⌒·OH
         ‖    ‖            ‖  CH2|                   |  |          (?)
C2H5·CH2·CO·C<C>C——CH2——C<C>C·CO·CH2·C2H5            ⌣·CO·CH2·C2H5
             ··               ··                      OH
             O                O
```

Zur Konstitution vgl. BOEHM, *A.* **318**, 274; KRAFT, *Ar.* **242**, 496. — Historisches s. bei BOEHM, *A.* **318**, 254. — *V.* In dem Rhizom von Aspidium Filix mas Sw.; findet sich daher im Extractum filicis aethereum (LUCK, *A.* **54**, 119; GRABOWSKI, *A.* **143**, 279). Im Rhizom von Aspidium rigidum Sw. (BOWMAN, *Pharm. Journ* [3] **12**, 263), von Aspidium marginale Sw. (KENNEDY, *J.* **1880**, 1076), von Athyrium Filix femina Roth (HAUSMANN, *Ar.* **237**, 556). — *B.* Aus Filmaron (S. 577) in Aceton durch spontane Zersetzung (KR., *Ar.* **242**, 492). — *Darst* aus Extractum filicis aethereum: H., *Ar.* **237**, 545; BOE., *A.* **318**, 294). — Hellgelbe Tafeln (aus Essigester) (H., *Ar.* **237**, 547). F: 184° (H., *Ar.* **237**, 547), 184,5° (LUCK, *B.* **21**, 3467), 184° bis 185° (BOE., *A.* **318**, 294). Leicht löslich in Chloroform, CS_2, ziemlich in Benzol und Xylol, sehr wenig in Äther (BOE., *A.* **318**, 294), äußerst schwer löslich in absol. Alkohol; bei längerem Kochen der fein gepulverten Substanz mit absol. Alkohol erfolgt Zersetzung unter Bildung von Albaspidin (Bd. VII, S. 910) (BOE., *A.* **318**, 268). — Filixsäure wird durch Chromsäure in Eisessig unter Bildung von CO_2 vollständig zersetzt (DACCOMO, *B.* **21**, 2968). Wird von Salpetersäure (D: 1,4) bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, beim Erwärmen erfolgt lebhafte Reaktion unter Bildung von Oxalsäure (D., *B.* **21**, 2968). Wird durch 1%ige Kaliumpermanganatlösung zu Dimethylmalonsäure und anderen sauren Produkten oxydiert (D., *G.* **24** I, 517). Bei der Einw. von Brom auf Filixsäure in Natronlauge entstehen Bromoform, Dimethylmalonsäure und andere saure Produkte (D., *G.* **24** I, 521). Einw. von H_2O_2 in alkal. Lösung: D., *G.* **24** I, 515. Filixsäure reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung unter Bildung eines Silberspiegels (D., *G.* **24** I, 512). Beim Stehen von filixsaurem Kupfer mit Barytwasser entstehen Buttersäure, Dimethylmalonsäure, Aceton und CO_2 (DACCOMO, *G.* **26** II, 445; vgl. BOE., *A.* **318**, 255, 297). Filixsäure gibt beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin und Buttersäure (G., *A.* **143**, 280). Phloroglucin entsteht auch beim vorsichtigen Einengen einer Lösung von Filixsäure in starker Kalilauge (GRABOWSKI, *A.* **143**, 282; BOE., *A.* **302**, 190). Bei der Zersetzung der Filixsäure durch Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge treten als Spaltungsprodukte auf: Buttersäure (BOE., *A.* **302**, 173; **318**, 297), Phloroglucin, 2-Methyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1109), 2.4-Dimethyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1116), 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1125), Filicinsäure (Bd. VII, S. 856) (BOE., *A.* **302**, 173), Methylfilicinsäure (Bd. VII, S. 859) (BOE., *A.* **329**, 289, 292) und „Filicinsäurebutanon" (Bd. VII, S. 885) (BOE., *A.* **318**, 230). Einw. von Chlor auf Filixsäure: L., *J.* **1851**, 559. Filixsäure liefert mit Brom in Eisessig eine aus Alkohol in roten, bei 122° schmelzenden Prismen krystallisierende Verbindung (D., *B.* **21**, 2965). Einw. von Hydroxylamin auf Filixsäure: D., *G.* **26** II, 442. Bei der Einw. von Äthyljodid und KOH in Alkohol auf Filixsäure werden ziegelrote, bei 142° schmelzende Krystalle erhalten; in analoger Weise entstehen mit Propyljodid rote Krystalle vom Schmelzpunkt 158° und mit Äthylendibromid rote Krystalle vom Schmelzpunkt 165° (D., *B.* **21**, 2964). Filixsäure gibt mit Benzoylchlorid farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 123° (D., *B.* **21**, 2964). Liefert in siedendem Eisessig mit Anilin rötlichviolette, bei 140° schmelzende Krystalle (D., *B.* **21**, 2965). Beim Kochen von Filixsäure mit einer äther. Phenylhydrazinlösung werden rote, bei 198° schmelzende Nadeln erhalten (D., *B.* **21**, 2965). Filixsäure liefert in Alkohol mit Diazoaminobenzol 4.6-Bis-benzolazo-2-butyryl-phloroglucin (Syst. No. 2137) (BOE., *A.* **318**, 299). — Pharmakologische Wirkung: STRAUB, *A. Pth.* **48**, 20. — Ammoniumsalz. Weiß, amorph (D., *G.* **24** I, 515). — Kupfersalz. Grünes Krystallpulver (D., *G.* **24** I, 514.

11. Oxy-oxo-Verbindung mit 16 Sauerstoffatomen.

Oxy-oxo-Verbindung $C_{46}H_{52}O_{16}$.

Monomethyläther, Filmaron $C_{47}H_{54}O_{16}$ =

```
                         O·CH3              OH
CH3·CH2·CH2·CO·/\ -  CH2——/\·CO·CH2·CH2·CH3
            HO·\/·OH    HO·\/·OH
                              CH2                      (?)
       CH3>C<CH3              |
     HO·C      C·OH    HO·C/  C  \CO
        ||      ||        ||  CH2 |
CH3·CH2·CH2·CO·C\CO/C——CH2——C\CO>C·CO·CH2·CH2·CH3
```

V. In dem Rhizom von Aspidium Filix mas, findet sich daher im Filixextrakt (KRAFT, *C.* **1902** II, 533; **1903** I, 1090; *Ar.* **242**, 490). — Amorphes gelbes Pulver. F: ca. 60°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, schwer in Petroläther, Alkohol, unlöslich in Wasser. — Spaltet sich beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge in Aspidinol (S. 400), Filixsäure (S. 576) bezw. deren Zersetzungsprodukte, Filicinsäure (Bd. VII, S. 856) „Filicinsäurebutanon" (Bd. VII, S. 885), 2.4-Dioxy-6-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 1110), Phloroglucin, 2-Methyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1109), 2.4-Dimethyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1116), 2.4.6-Trimethyl-phloroglucin (Bd. VI, S. 1125) und Buttersäure (K., *C.* **1903** I, 1090; *Ar.* **242**, 493). Bei der Einw. von Diazoaminobenzol entsteht in alkoh. Lösung 4.6-Bis-benzolazo-2-butyryl-phloroglucin (Syst. No. 2137), in CCl_4-Lösung 6-Benzolazo-2-methyl-4-butyrylphloroglucin (Syst. No. 2137) (K., *C.* **1903** I, 1090; *Ar.* **242**, 497). — $CaC_{47}H_{52}O_{16}$. Fleischfarbenes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser (K., *Ar.* **242**, 500).

Register für den achten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

B.

Bis- siehe auch Di-

Bis- *siehe auch* *Di-*

Di- siehe auch *Bis-*

Di- siehe auch Bis-

Di- *siehe auch* ***Bis-***

Di- siehe auch *Bis-*

Di- siehe auch *Bis-*

E.

F.

Di- *siehe auch* *Bis-*

G.

H.

I.

O.

P.

T.

X.

Z.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der früheren Bände.)

Zu Band I.

Seite 342 Zeile 4 v. o. statt: „$Cu(S\cdot C_2H_5)_2$“ lies: „$Cu\cdot S\cdot C_2H_5$“.
„ 771 „ 3 v. o. statt: „(2.4.5)“ lies: „(2.5.6)“.

Zu Band II.

Seite 875 Zeile 10—12 v. o. streiche die Worte: „bei der Destillation des 1-Methyl-cyclo-propan-(2.2.3.3)-tetracarbonsäure-tetraäthylesters (Syst. No. 1022) im Vakuum (Kötz, Stalmann, *J. pr.* [2] **68**, 159)“.

Zu Band III.

Seite 306 Zeile 20 v. u. statt: „*J. pr.* [2] **32**“ lies: „*J. pr.* [2] **33**“.
„ 354 „ 6 v. u. statt: „2736“ lies: „2436“.

Zu Band IV.

Seite 496 Zeile 10—11 v. o. statt: „$\alpha.\alpha'$-Diphthalimido-$\alpha.\alpha'$-dicarboxy-adipinsäure $\left[C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}N\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2-\right]_2$“ lies: „$\alpha.\delta$-Bis-[2-carboxy-benzamino]-butan-$\alpha.\alpha.\delta.\delta$-tetracarbonsäure $[HO_2C\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C(CO_2H)_2\cdot CH_2-]_2$“.

Zu Band V.

Seite 39 Zeile 17 v. u. statt: „1,43498“ lies: „1,43398“.
„ 45 „ 13 v. u. statt: „1,43948“ lies: 1,43986“.
„ 183 „ 25—28 v. o. Drudes Angaben über Dichten, Brechungsexponenten und Dielektrizitätskonstanten beziehen sich nicht auf Gemische von Benzol und Wasser, sondern auf Gemische von Benzol und Aceton; sie sind nach S. 184, Zeile 21 v. o. zu übertragen.
„ 183 „ 27 v. o. schalte ein: „Dielektrizitätskonstante von mit Wasser gesättigtem Benzol: Turner, *Ph. Ch.* **35**, 413“.
„ 184 „ 21 v. o. schalte ein: „Dichte, Brechungsexponent, Dielektrizitätskonstante der Gemische von Benzol und Aceton: Drude, *Ph. Ch.* **23**, 288, 313“.
„ 374 „ 3 v. u. füge zu: „Beim Erwärmen mit der berechneten Menge CrO_3 in Eisessig entsteht 4.6-Dibrom-m-toluylsäure (Aschan, Hjelt, *Öf. Fi.* **30**, 56). Liefert mit 2 Mol.-Gew. Bromdampf in der Wärme $4.6.1^1.3^1$-Tetrabrom-1.3-dimethyl-benzol (As., Hj.)“.

Seite 375 zwischen Zeile 8 und 7 v. u. schalte ein: **4.6.1^1.3^1-Tetrabrom-1.3-dimethyl-benzol, 4.6.ω.ω'-Tetrabrom-m-xylol** $C_8H_6Br_4$ = $C_6H_2Br_2(CH_2Br)_2$. *B.* Aus erwärmtem 4.6-Dibrom-m-xylol und 2 Mol.-Gew. Bromdampf (ASCHAN, HJELT, *Öf. Fi.* **30**, 55). — Farblose Krystalle (aus Äther). F: 97°. — Bei längerem Erwärmen mit Sodalösung entsteht 4.6-Dibrom-m-xylylenglykol (s. u., Berichtigung zu Bd. VI, S. 914)".

„ 568 Zeile 7. v. o. statt: „$(CH_3)^2C_{10}H_6(O\cdot POCl_2)^1$" lies: „$(CCl_3)^2C_{10}H_6(O\cdot POCl_2)^1$".

Zu Band VI.

Seite 266 Zeile 33—32 v. u. statt: „**Barbaloin** (Syst. No. 4742)" lies: „**Barbaloin** (Syst. No. 4776)".

„ 914 zwischen Zeile 18 und 17 v. u. schalte ein: „**4.6-Dibrom-1^1.3^1-dioxy-1.3-dimethyl-benzol, 4.6-Dibrom-m-xylylenglykol** $C_8H_8O_2Br_2$ = $C_6H_2Br_2(CH_2\cdot OH)_2$. *B.* Bei längerem Erwärmen von 4.6.ω.ω'-Tetrabrom-m-xylol (s. o., Berichtigung zu Bd. V, S. 375) mit Sodalösung (ASCHAN, HJELT, *Öf. Fi.* **30**, 56). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 160°".

„ 1022 „ 2. v. o. statt: „3-Brom- 2 oder 3-oxy-8 oder 2-oxo-pentanthren-dihydrid" lies: „9-Brom-2 oder 8-oxy-8 oder 2-oxo-pentanthren-dihydrid".

„ 1094 „ 4 v. o. statt: „Syst. No. 4865" lies: „Bd. VIII, S. 576".

„ 1109 „ 18 v. u. statt: „$C_{35}H_{38}O_{12}$ (Syst. No. 4865)" lies: „$C_{35}H_{40}O_{12}$ (Bd. VIII, S. 576)".

„ 1116 „ 10 v. o. statt: „$C_{35}H_{38}O_{12}$ (Syst. No. 4865)" lies: „$C_{35}H_{40}O_{12}$ (Bd. VIII, S. 576)".

„ 1125 „ 2. v. u. statt: $C_{35}H_{38}O_{12}$ (Syst. No. 4865)" lies: „$C_{35}H_{40}O_{12}$ (Bd. VIII, S. 576)".

„ 1129 zwischen Zeile 9 und Zeile 8 v. u. schalte ein: „**11. Trioxy-Verbindungen** $C_{27}H_{48}O_3$. Trioxy-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und sich von Sterinen ableiten, s. bei diesen, Syst. No. 4729 b und c".

„ 1131 Zeilen 1—5 v. u. sind zu streichen.

„ 1176 Zeile 17 v o. streiche: ***„1.2.6.9- oder"*** und ***„1.2.6- oder"***.

„ 1176 „ 22 v. o. streiche: ***„1.2.7.9- oder"*** und ***„1.2.7- oder"***.

„ 1176 „ 23 v. o. streiche: „1.2.7- oder".

„ 1176 „ 24 v. o. streiche: „1.2.7- oder".

Zu Band VII.

Seite 22 Zeile 7 v. o. statt: ***„Suberonaldehyd"*** lies: ***„Suberanaldehyd"***.

„ 319 „ 21 v. u. statt: „4-Methoxy-4'-isopropyl-" lies: „4' oder 4-Methoxy-4 oder 4'-isopropyl-".

„ 348 „ 19 v. u. nach: „***α-Cholestanon*** $C_{27}H_{46}O$" schalte ein: „und **α-Chlor-cholestanon** $C_{27}H_{45}OCl$".

„ 348 „ 18 v. u. nach: „***β-Cholestanon*** $C_{27}H_{46}O$" schalte ein: „und **β-Chlor-cholestanon** $C_{27}H_{45}OCl$".

„ 383 „ 11 v. o. streiche: „und α- und β-Chlor-dehydrocholestanon $C_{27}H_{43}OCl$".

„ 475 Textzeile 5 v. u. statt: „ms.ms-Dimethoxy-anthron" lies: „ms.ms-Bis-[4-methoxy-phenyl]-anthron".

„ 641 Zeile 2. v. o. statt: „[2.6-dibrom-4-oxy-phenyl-imid]" lies: „[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl-imid]".

„ 694 zwischen Zeile 17 und 18 v. o. schalte ein: „**14. Dioxo-Verbindungen** $C_{27}H_{44}O_2$. Dioxo-Verbindungen, die vielleicht diese Zusammensetzung haben und sich von Sterinen ableiten, s. bei diesen, Syst. No. 4729 b und c".

„ 709 Zeile 9 v. u. statt: ***„Dehydrositostandion"*** lies: ***„Sitostendion"***.

„ 709 „ 8 v. u. statt: ***„Dehydrocholestandion"*** lies: ***„Cholestendion"***.

„ 739 „ 1 v. u. ist zu streichen.

Seite 856 Zeile 9 v. u. statt: „$C_{35}H_{38}O_{12}$ (Syst. No. 4865)“ lies: „$C_{35}H_{40}O_{12}$ (Bd. VIII, S. 576)“.
,, 859 ,, 5—6 v. u. statt: „Syst. No. 4865“ lies: „Bd. VIII, S. 576“.
,, 885 ,, 3 v. o. statt: „Syst. No. 4865“ lies: „Bd. VIII, S. 576“.
,, 911 ,, 2 v. o. statt: „Syst. No. 4865“ lies: „Bd. VIII, S. 576“.
,, 946 Spalte 2 nach: „(Styryl)-tritylketon 549“ schalte ein: „Suberanaldehyd 22“. „Suberonaldehyd 22“ ist dafür zu streichen.

Zu Band VIII.

Seite 67 Zeile 29 v. u. statt: „*Bl.* [2] 17, 661“ lies: „*Bl.* [3] 17, 661“.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A. G., Würzburg.